



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Marion GUALINO-TAMONINO

le lundi 21 septembre 2015

Titre :

Structuration et mise en forme de matériaux moléculaires poreux
au sein de membranes d'alumine

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie macromoléculaire et supramoléculaire - CO044

Unité de recherche :

Institut Carnot CIRIMAT/LCC-CNRS

Directeur/trice(s) de Thèse :

Laurent ARURAUULT (Professeur, UPS, Toulouse)
Nans ROQUES (Maître de conférences, UPS, Toulouse)

Jury :

Dominique LUNEAU (Professeur, UCBL, Lyon)
Guillaume ROGEZ (Chargé de recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg)
Christel CAUSSERAND (Professeur, UPS, Toulouse)
Anne JULBE (Directeur de recherche CNRS, IEM, Montpellier)
Stéphane BRANDES (Ingénieur de recherche CNRS, ICMUB, Dijon)
Jean-Pascal SUTTER (Directeur de recherche CNRS, LCC, Toulouse)
Laurent ARURAUULT (Professeur, UPS, Toulouse)
Nans ROQUES (Maître de conférences, UPS, Toulouse)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Membre invité
Membre invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse

A mon grand-père,

Remerciements

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans la contribution et l'aide de nombreuses personnes que je tiens ici à remercier.

Tout d'abord, je souhaite remercier Messieurs Dominique Luneau, Professeur à l'Université Claude-Bernard, et Guillaume Rogez, Chargé de recherche à l'IPCMS (Institut de Physique-Chimie des Matériaux de Strasbourg), d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs et pour l'intérêt qu'ils y ont porté lors de la discussion le jour de ma thèse. Je tiens également à remercier Christel Causserand, Professeur à l'Université Paul Sabatier et Anne Julbe, Directeur de recherche à l'IEM (Institut Européen des Membranes), d'avoir accepté de participer à ce jury, mais également Stéphane Brandès, Ingénieur de recherche à l'ICMUB (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne) pour m'avoir initiée aux mesures de sorption lors d'un court séjour à Dijon et pour sa présence le jour de ma soutenance.

Je voudrais également remercier mes directeurs de thèse, Laurent Arurault, Nans Roques et Jean-Pascal Sutter pour leur aide, ainsi que leur suivi tout le long de ce projet de recherche. Merci à toi Laurent pour m'avoir fait découvrir l'anodisation de l'aluminium. Merci également à vous, Nans et Jean-Pascal pour m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse après mon stage de Master 1.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel des services techniques et scientifiques des deux laboratoires avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler pour la caractérisation de mes échantillons.

J'ai eu l'honneur pendant ma thèse d'être chargée d'enseignement à l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse) au sein du département de génie des procédés et environnement. Je tiens à remercier tout particulièrement Stéphane Mathé, Responsable pédagogique, pour m'avoir fait confiance deux années consécutives et pour tous ses conseils en matière de pédagogie, mais également l'ensemble des techniciennes, doctorants, ATER, Maîtres de conférence que j'ai eu la chance de côtoyer.

Un grand merci aux équipes « Revêtements et traitements de surface » du CIRIMAT et « Matériaux Moléculaires, Supramoléculaires et Biomimétiques » du LCC, sans qui ces trois années n'auraient certainement pas été les mêmes. Je remercie particulièrement Julien, Eric, Benjamin, Christophe, Benoit, Kévin et Florent pour votre bienveillance, pour les discussions scientifiques ou non et pour votre accueil dans la communauté de l'anode ... mais également Anjara, Angéline, Céline, Arun, Mahmoud, Georges et Bahjat.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui partagent ma vie depuis de nombreuses années, je pense tout particulièrement à ma famille et mes amis de Toulouse ou d'ailleurs. Merci à Laura et Mauricio, Stéphanie, Marie (x2), Frédéric, Audric, Sarah, Alexandre, Jean, Vanessa, Angélique, Pauline, Anaïs, Justine, Kévin et tous ceux que j'oublie ...

Merci à vous tous pour votre soutien et/ou votre présence le jour de ma soutenance.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	7
 Chapitre I : Membranes d'alumine poreuses pour l'élaboration de nanostructures : état de l'art.....	9
 I. Les MOFs : caractéristiques, applications, mise en forme et structuration	13
I.1. Synthèses, structures et propriétés	14
I.2. Limitations des PCPs	21
I.3. Mise en forme et structuration de MOFs	22
I.3.1. Architectures discrètes	22
I.3.2. Architectures 2D.....	25
I.3.3. Architectures 3D.....	28
I.3.4. Architectures 1D.....	30
 II. Les membranes d'alumine poreuses.....	32
II.1. Avantages membranes d'alumines / membranes de polymères	33
II.2. Microstructure et composition chimique des membranes d'alumine	34
II.2.1. Microstructure	34
II.2.2. Composition chimique	38
 III. Fabrication de nanostructures à partir de membranes d'alumine.....	39
III.1. Quelques définitions	40
III.2. Méthodes d'élaboration des composites puis des nanostructures	40
III.2.1. Nanostructures inorganiques	40
III.2.2. Nanostructures organiques.....	44
III.2.3. Nanostructures hybrides de type métal-organique	46
III.3. Séparation des nanostructures de la membrane	48
 IV. Objectifs de la thèse.....	49

Références bibliographiques	51
-----------------------------------	----

Chapitre II : Croissance de polymères de coordination microporeux à base de cuivre (II) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées..... 55

I. Construction de PCP à base de cuivre sur des surfaces fonctionnalisées : portrait robot des molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces.....	59
II. Fonctionnalisation des membranes.....	60
II.1. Généralités sur les alcoxy-silanes	60
II.2. Greffage à l'APTES	61
II.2.1. Protocole de greffage	61
II.2.2. Mécanisme de greffage	62
II.2.3. Mise en évidence du greffage	62
II.2.3.a. Infrarouge et RMN du silicium	62
II.2.3.b. Analyse élémentaire du carbone	65
II.2.3.c. Analyse thermogravimétrique	66
II.2.3.d. Analyses morphologiques de la membrane.....	67
III. Croissance du polymère de coordination microporeux HKUST-1	68
III.1. Caractéristiques de HKUST-1	68
III.2. Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux	69
III.2.1. Influence de la teneur en eau dans le solvant	70
III.2.2. Influence de la fonctionnalisation.....	71
III.2.3. Influence du nombre de cycles	75
III.2.4. Influence de la concentration en réactifs	79
IV. Extension de l'approche à la croissance des polymères de coordination microporeux CuBDC, CuBPDC, CuBPDC(NO₂)₂	82
IV.1. CuBDC et CuBPDC	82
IV.2. CuBPDC(NO ₂) ₂	89

V.	Dissolution de la membrane	92
	V.1. Dissolution de la membrane en milieu basique	93
	V.2. Dissolution de la membrane en milieu acide	95
VI.	Conclusions	96
	Références bibliographiques	99
	<i>Chapitre III : Croissance du polymère de coordination microporeux ZIF-8 dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : Du composite aux nanostructures de ZIF-8</i>	101
I.	Caractéristiques de ZIF-8	105
II.	Mise en forme et structuration du PCP ZIF-8 : précédents bibliographiques ...	108
III.	Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux.....	110
	III.1. Influence du ratio M : L et de la fonctionnalisation de la membrane.....	111
	III.2. Influence de l'étape de lavage intermédiaire	114
	III.3. Influence de la concentration en réactifs	117
	III.4. Influence du nombre de cycles	119
IV.	Membrane fonctionnalisée à l'APTES traitée suivant une approche étape par étape en mode dynamique : caractérisations pour n= 6 cycles	120
V.	Propriétés de sorption des composites	122
	V.1. Adsorption de l'azote à 77K.....	122
	V.2. Evaluation du diamètre des pores et de la charge massique en ZIF-8.....	123
	V.3. Estimation de la microporosité	125

VI. Obtention de nanostructures de ZIF-8 par dissolution de la membrane d'alumine.....	126
VI.1. Stabilité chimique du PCP en milieu basique	126
VI.2. Dissolution de la membrane et caractérisations des nanostructures de ZIF-8 ..	128
VI.2.1. Dissolution de la membrane	128
VI.2.2. Caractérisations morphologiques	128
VI.2.3. Caractérisations chimiques	131
VII. Conclusions	133
Références bibliographiques	135
 <i>Chapitre IV : Croissance de polymère de coordination à Transition de Spin (TS) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : étude préliminaire.....</i>	
I. Généralités sur la transition de spin	141
I.1. L'ion Fe(II) et la théorie du champ des ligands	142
I.2. Détection de la TS	143
I.2.1. Courbes de TS	143
I.2.2. Techniques expérimentales	145
I.2.2.a. diffraction des rayons X sur monocristal	145
I.2.2.b. Mesures de susceptibilité magnétique	145
I.2.2.c. Spectroscopie Mössbauer	145
I.2.2.d. Spectroscopie optique	146
I.2.2.e. Spectroscopie vibrationnelle	147
II. Mise en forme et structuration de matériaux bistables à TS : précédents bibliographiques	147

III.	Composite à TS suivant l'approche étape par étape dynamique : influence des paramètres expérimentaux	150
III.1.	Influence de la fonctionnalisation	150
III.2.	Influence de la concentration.....	152
III.3.	Influence du nombre de cycle.....	155
IV.	Caractéristiques de la TS pour les composites.....	157
V.	Conclusions	160
	Références bibliographiques	163
	<i>Conclusions et perspectives.....</i>	165
	<i>Partie expérimentale.....</i>	169
	<i>Annexes Chapitre II.....</i>	193
	<i>Annexes Chapitre III.....</i>	199

Abréviations

MOFs : Metal Organic Frameworks

PCPs : Porous Coordination Polymers

BASF : Badische Anilin und Soda Fabrik

SBUs : Secondary Building Units

UIO : University of Oslo

POMs : PolyOxoMétallates

ZIFs : Zeolitic Imidazolate Frameworks

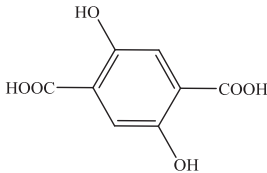

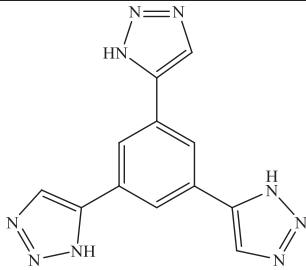
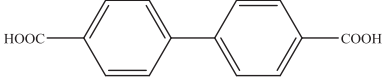
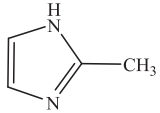
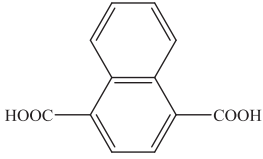

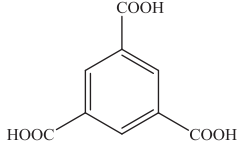
HKUST : Hong Kong University of Science and Technology

THF : Tétrahydrofurane

DMF : Diméthylformamide

AcO : Acétate

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriés les ligands des polymères de coordination mentionnés dans le chapitre I :

Ligand	Abréviation	Schéma
Acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedicarboxylique	H ₂ -dhBDC	
Acide 1,4-benzènedicarboxylique	H ₂ -BDC	
1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzène	H ₃ -BTTri	
Acide 4,4'-biphényldicarboxylique	H ₂ -BPDC	
2-méthylimidazole	H-MeIm	
Acide 1,4-naphtalènedicarboxylique	H ₂ -ndc	
1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane	Dabco	
Acide 1,3,5-benzènetricarboxylique	H ₃ -BTC	

Introduction générale

Introduction générale

Le développement rapide des polymères de coordination poreux (PCP), aussi connus sous l'acronyme MOFs (de l'anglais : *Metal-Organic Frameworks*) est en partie attribuable à leur grande modularité, qui permet de concevoir des matériaux « sur mesure ». ^{1,2} Ces solides poreux trouvent des applications dans de nombreux domaines, en particulier ceux en lien avec les préoccupations sociétales actuelles telles que l'énergie, la santé et le développement durable. ^{3,4} Alors que de nombreux travaux sont toujours consacrés à la synthèse de nouveaux MOFs et à l'exploration de nouvelles propriétés, la mise en forme et la structuration de ces derniers intéressent aussi désormais les chercheurs du domaine. ⁵⁻⁷ Des architectures de MOFs de plus en plus complexes, dans lesquelles des cristaux sont utilisés comme briques de construction, peuvent être élaborées. Décrites sous le nom de superstructures, ces architectures de MOFs peuvent être classés selon quatre grandes familles (Figure 1) ⁸ : (a) les architectures discrètes comprenant les nanoparticules, les capsules ou les microsphères creuses, ⁹ (b) les architectures unidimensionnelles (1D) telles que les nanofibres (nanofils ou nanotubes), ¹⁰ (c) les architectures bidimensionnelles (2D) comme les films minces ou les membranes, ¹¹ et (d) les architectures tridimensionnelles qui, comme leur nom l'indique, correspondent à des assemblages de cristaux se propageant dans les trois directions de l'espace. ¹²

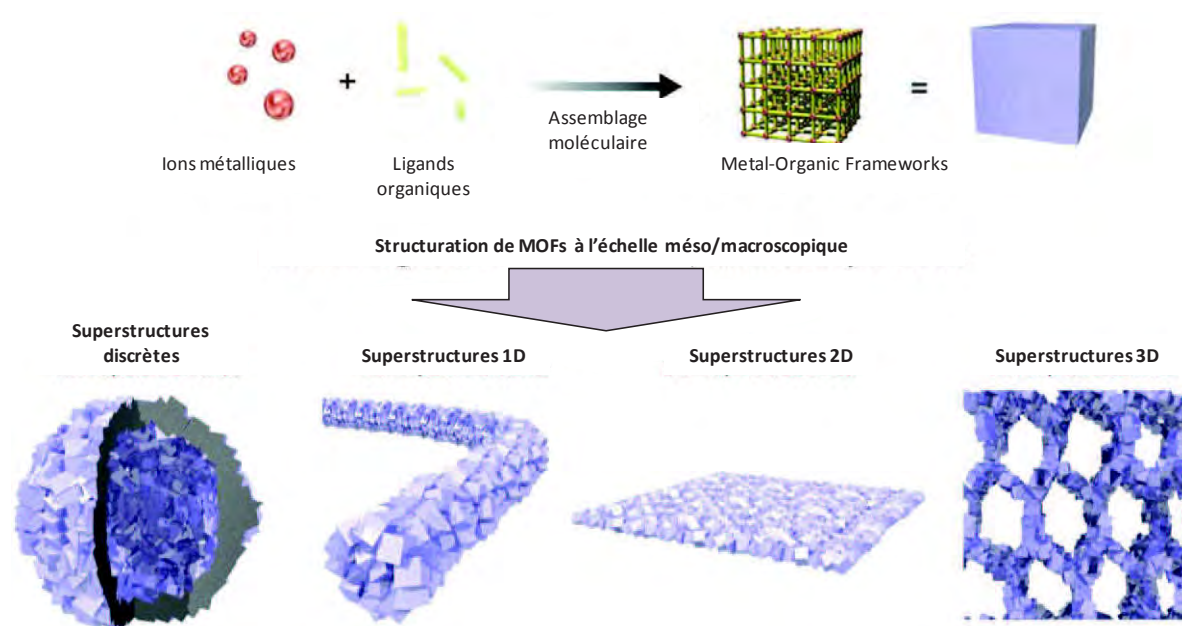


Figure 1. Représentation schématique de la structuration de MOFs à l'échelle méso/macrosopique. Par assemblage de nanocristaux de MOFs, des superstructures de dimensionnalités différentes sont générées. ⁸

Alors que le nombre d'articles traitant de superstructures discrètes, bidimensionnelles et tridimensionnelles se multiplient, les superstructures 1D sont de loin les plus difficiles à obtenir, et par conséquent, les moins développées. L'étude effectuée dans le cadre de cette thèse fait suite au doctorat de Mahmoud Maksoud.¹³ Elle s'inscrit dans la problématique générale de la structuration et de la mise en forme des matériaux moléculaires poreux. Plus précisément, elle s'intéresse à la construction, selon une approche *bottom-up*,* de polymères de coordination microporeux dans les pores d'une matrice inorganique macroporeuse d'alumine. L'objectif est double : préparer des composites PCP/membrane, puis accéder à des nanostructures 1D de PCP par dissolution de cette dernière. Situé à l'interface de la chimie des solutions, des matériaux moléculaires et des matériaux inorganiques, ce projet a été développé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des matériaux (CIRIMAT).

Ce manuscrit est articulé autour de quatre chapitres. Le **chapitre I** fait un point bibliographique sur les différentes thématiques concernées par cette thèse. Les polymères de coordination poreux y sont abordés au travers des problématiques associées à leur mise en forme et à leur structuration. Après avoir détaillé les caractéristiques et propriétés des membranes, des exemples représentatifs de leur utilisation en tant que matrice pour l'élaboration de nanostructures sont présentés. Les objectifs de la thèse sont détaillés à la fin de ce premier chapitre.

Le **chapitre II** s'inscrit dans la continuité des travaux antérieurs de l'équipe du LCC. Il est centré sur la croissance de polymères de coordination à base de cuivre, notamment HKUST-1, dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées. Les travaux réalisés dans cette partie montrent l'influence des paramètres expérimentaux tels que la fonctionnalisation, la concentration en réactifs ou bien le nombre de cycle sur la charge massique et la morphologie du revêtement de polymère de coordination obtenu dans le composite.

L'expérience accumulée est exploitée dans le **chapitre III** pour élaborer des composites PCP/membrane d'alumine impliquant un PCP à base de zinc, ZIF-8.¹⁴ Ce PCP a été choisi car il est stable dans les conditions permettant la dissolution de la membrane d'alumine. Ce chapitre détaille les conditions expérimentales permettant la croissance du PCP

* L'approche « par le bas », dite en anglais «bottom-up» consiste à l'élaboration de nanostructures 1D (nanofils ou nanotubes) dans une matrice servant de moule ou guidage sur gabarit.

souhaité, ainsi que la procédure à mettre en œuvre pour atteindre des charges massiques en PCP élevées. Un accent particulier est mis sur la caractérisation des composites correspondants, tout comme sur celle des superstructures résultant de la dissolution de la membrane ; ces superstructures ont été caractérisées tant d'un point de vue morphologique que chimique.

Le **chapitre IV** présente les premiers résultats d'élaboration de matériaux à transition de spin dans les membranes d'alumine. Le polymère de coordination $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]_n^{15}$ (où pz = pyrazine) y est étudié, et les caractérisations mettant en évidence la transition de spin dans les composites y sont reportées.

Le **chapitre de conclusion** met en exergue les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces travaux. Il présente aussi quelques unes des perspectives ouvertes à l'issue de ces trois années de recherche.

Références bibliographiques

- (1) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, 423, 705.
- (2) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- (3) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673.
- (4) Ferey, G. *Le dossier de l'actualité chimique* **2007**.
- (5) Bradshaw, D.; Garai, A.; Huo, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2344.
- (6) Flugel, E. A.; Ranft, A.; Haase, F.; Lotsch, B. V. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10119.
- (7) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933.
- (8) Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5700.
- (9) Pang, M.; Cairns, A. J.; Liu, Y.; Belmabkhout, Y.; Zeng, H. C.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10234.
- (10) Ostermann, R.; Cravillon, J.; Weidmann, C.; Wiebcke, M.; Smarsly, B. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 442.
- (11) Tsotsalas, M.; Umemura, A.; Kim, F.; Sakata, Y.; Reboul, J.; Kitagawa, S.; Furukawa, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10159.
- (12) Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S. *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717.
- (13) Maksoud, M., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 2013.
- (14) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R. D.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103, 10186.
- (15) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838.

Chapitre I

Chapitre I

Membranes d'alumine poreuses

pour l'élaboration de nanostructures : état de l'art

I.	Les MOFs : caractéristiques, applications, mise en forme et structuration	13
I.1.	Synthèses, structures et propriétés	14
I.2.	Limitations des PCPs	21
I.3.	Mise en forme et structuration de MOFs	22
I.3.1.	Architectures discrètes	22
I.3.2.	Architectures 2D.....	25
I.3.3.	Architectures 3D.....	28
I.3.4.	Architectures 1D.....	30
II.	Les membranes d'alumine poreuses.....	32
II.1.	Avantages membranes d'alumines / membranes de polymères	33
II.2.	Microstructure et composition chimique des membranes d'alumine	34
II.2.1.	Microstructure	34
II.2.2.	Composition chimique	38
III.	Fabrication de nanostructures à partir de membranes d'alumine.....	39
III.1.	Quelques définitions	40
III.2.	Méthodes d'élaboration des composites puis des nanostructures	40
III.2.1.	Nanostructures inorganiques	40
III.2.2.	Nanostructures organiques.....	44
III.2.3.	Nanostructures hybrides de type métal-organique	46
III.3.	Séparation des nanostructures de la membrane	48
IV.	Objectifs de la thèse.....	49
	Références bibliographiques	51

Chapitre I

Membranes d'alumine poreuses

pour l'élaboration de nanostructures : état de l'art

Ce premier chapitre a pour vocation de dresser l'état de l'art des différentes thématiques abordées dans le cadre de cette thèse. Après une rapide présentation des caractéristiques et applications des MOFs, les principales stratégies utilisées pour mettre en forme et structurer ces polymères de coordination poreux sont illustrées. Dans un deuxième temps, les caractéristiques des membranes d'alumine et leurs utilisations comme matrice pour l'élaboration de nanostructures unidimensionnelles (nanofils ou nanotubes) sont discutées. Enfin, les objectifs de la thèse et l'approche utilisée sont présentés à la fin du chapitre.

I. Les MOFs : caractéristiques, applications, mise en forme et structuration

Les solides poreux jouent un rôle essentiel dans de nombreux procédés industriels mais aussi domestiques. Nous citerons la catalyse, la séparation et le stockage de gaz pour les premiers et les détergents et la purification de l'eau pour les seconds.¹ Les zéolithes,² les métallophosphates, les charbons actifs (solides microporeux),* les solides inorganiques (silices, oxydes...)³ et les polymères organiques (solides mésoporeux) tiennent une place prépondérante, mais depuis une vingtaine d'années, émerge une nouvelle classe de solides poreux hybrides. Ces derniers sont basés sur la formation de liaisons de coordination entre des ions métalliques et des ligands organiques. Ils sont désignés par les acronymes MOFs (de l'anglais : *Metal Organic Frameworks*) ou PCPs (*Porous Coordination Polymers*).⁴ Développés simultanément par Yaghi, Férey et Kitagawa^{5,6} dans les années 90, ces nouveaux matériaux ont suscité depuis un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique.⁷ En effet, un nombre impressionnant d'articles relatifs à ce domaine a été publié depuis l'an 2000 (Figure 1.1). Bien que moins nombreux, les brevets suivent cette même tendance, ce qui montre l'engouement tant académique qu'industriel pour les polymères de coordination poreux.^{8,9}

* Selon l'IUPAC, les matériaux poreux sont définis selon la taille de leurs pores.

- Les solides microporeux, dont la taille de pores est inférieure à 2 nm
- Les solides mésoporeux dont la taille de pores est comprise entre 2 et 50 nm
- Les solides macroporeux dont la taille de pores est supérieure à 50 nm

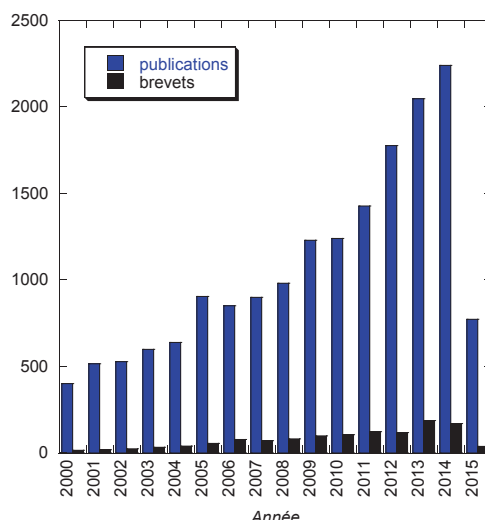


Figure 1.1. Histogramme du nombre de brevets et publications par année (2000-Mars 2015) référencés par SciFinder avec les mots clés « Metal Organic Frameworks ». ¹⁰

Leur faible densité (de 0,2 à 1,0 g.cm⁻³), leur porosité importante (jusqu'à 90%), leur grande surface spécifique (jusqu'à $S_{BET} \sim 7000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) confèrent à ces matériaux hybrides des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles qui font d'eux d'excellents candidats pour des applications telles que la séparation¹¹ et la catalyse,¹² le stockage de gaz,^{13,14} la délivrance de principes actifs,^{15,16} entre autres... Compte tenu de la complexité des formules chimiques des polymères de coordination, la communauté scientifique a pris pour habitude de désigner chaque nouveau MOFs par trois lettres majuscules et par un nombre désignant le laboratoire d'origine et l'ordre de la découverte, respectivement (par exemple, HKUST-1, UIO-66).¹⁷

I.1. Synthèses, structures et propriétés

- Méthodes de Synthèse

Un résumé des différentes approches utilisées actuellement pour la préparation de MOFs est illustré sur la figure 1.2.

Les méthodes de préparation de MOFs en phase solide, telles que la synthèse **mécanochimique**, intéressent l'industrie chimique. Cette technique, sans solvant, repose sur le broyage à haute fréquence des réactifs. Les associations métal-ligands conduisant à la formation des polymères de coordination poreux sont généralement réalisées en phase liquide.¹⁸

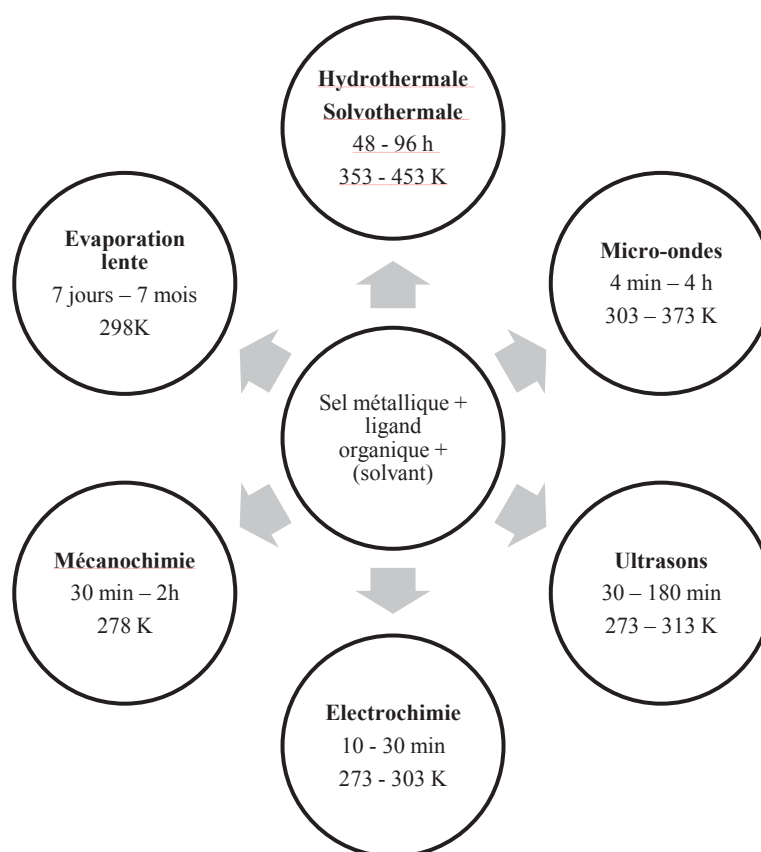


Figure 1.2. Principales méthodes de préparation des matériaux moléculaires poreux. Les durées et températures de synthèse sont données à titre indicatif.

En phase liquide, la préparation des polymères de coordinations poreux peut être faite à température ambiante par simple mélange des précurseurs métalliques et organiques, permettant l'obtention de monocristaux. La synthèse de MOFs peut également s'effectuer par voie **hydrothermale** ou **solvothermale** (dans des solvants tels que les alcools, le diméthylformamide, ou la pyridine...). Lors de la réaction, un contrôle des paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration de sels métalliques et de ligands organiques, et la température peut être effectué. Cette technique permet la préparation de matériaux, sous forme cristalline. Les nouvelles techniques de synthèse de MOFs font appel à des sources d'énergie variées telles que les **micro-ondes** ou les **ultrasons**. L'avantage de ces nouvelles techniques réside dans l'obtention d'une qualité de cristaux similaire à celle obtenue par synthèse solvothermale mais avec un gain de temps important. Pour des raisons de sécurité, les **synthèses électrochimiques** ont été développées par BASF.⁹ Celles-ci ne font plus appel à l'utilisation de sels métalliques, mais impliquent la dissolution anodique d'un métal dans une cellule électrochimique contenant la solution de ligand organique.

- Structures et propriétés

Les MOFs sont des matériaux moléculaires résultant de l'assemblage d'ions métalliques (ou entités polymétalliques) et de ligands organiques pontants par l'intermédiaire de liaisons de coordination. Les ions métalliques vont constituer les nœuds du réseau et diriger sa topologie. Les ligands organiques peuvent être de type oxygénés (carboxylate, phosphonate, sulfonate, entre autres ...) et/ou azotés (imidazolate, triazolate ...).^{19,20} Les formules développées de ces principaux ligands sont illustrées dans le tableau 1.1. Leur nombre et leur position relative (autrement dit, la géométrie et la topicité du ligand) peuvent aussi influencer sur les caractéristiques du polymère de coordination formé.

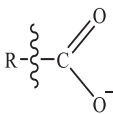
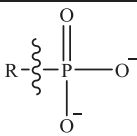
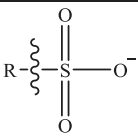
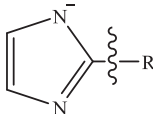
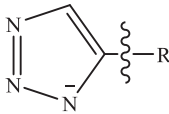
Carboxylate	Phosphonate	Sulfonate	Imidazolate	Triazolate
				

Tableau 1.1. Formules développées des principaux groupes coordonnant ligands organiques entrant dans la construction des MOFs.

A l'instar des solides inorganiques comme les zéolithes, ces réseaux peuvent être décrits en faisant appel au concept d'unités de construction secondaires (*Secondary Building Units* : SBUs), qui consiste à analyser le MOF comme résultant de l'interconnexion de briques de géométrie et de topicité définies.²¹

Il serait bien difficile de décrire ici les milliers de structures de MOFs publiées dans la base de données cristallographiques Cambridge.²² Ainsi, dans la suite de ce paragraphe seuls quelques exemples de MOFs seront décrits afin de mettre en exergue les outils dont le chimiste dispose pour concevoir des MOFs sur mesure, selon les caractéristiques visées. Trois leviers pourront être utilisés pour contrôler la topologie et/ou les propriétés du PCP formé (Figure 1.3). Ainsi, caractéristiques et propriétés pourront être modulées en jouant sur le ligand/espaceur organique, sur le nœud métallique, ou bien par insertion de molécules ou nano-objets chimiquement actifs dans la porosité du MOF.

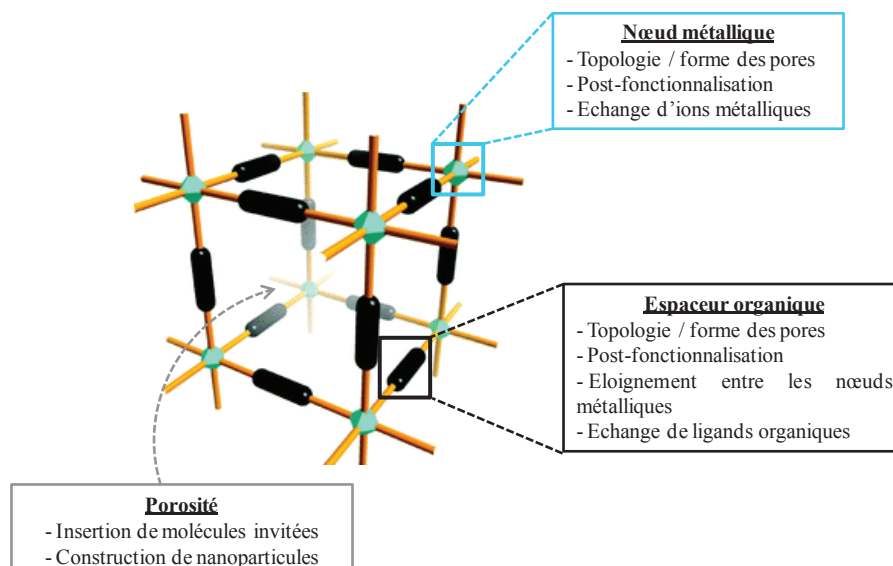


Figure 1.3. Flexibilité de l'approche mise en œuvre pour la synthèse des MOFs.

- Modulation de l'espaceur organique :

En jouant sur les caractéristiques initiales du ligand, il est possible de faire varier la taille et la forme des pores. La forme des pores peut être contrôlée par la topicité du ligand entrant dans la construction du MOF, c'est-à-dire le nombre de fonctions chimiques du ligand susceptibles de se coordonner avec le centre métallique. En effet, pour un même nœud métallique et pour un ligand de topicité différente, il est possible d'obtenir des MOFs de topologie différente. Par exemple, à partir d'un nœud métallique plan carré et associé à des ligands de topicité deux et trois, il est possible d'obtenir des MOFs de topologie et de dimensionnalité (2D et 3D) différentes, respectivement. (Figure. 1.4)

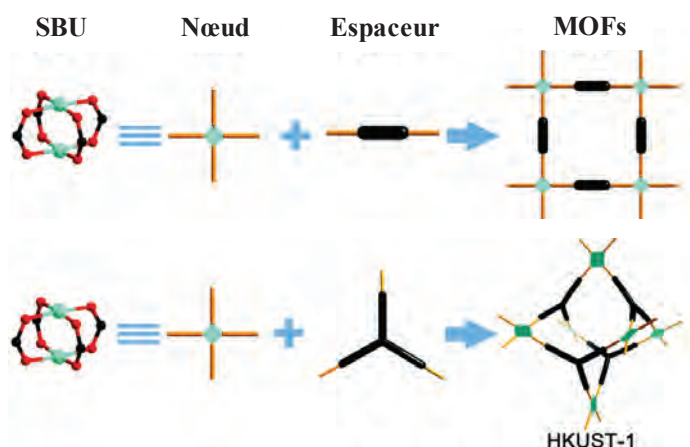


Figure 1.4. Topologie des MOFs résultant de l'assemblage d'un même nœud métallique (ici, un motif de type roue à aube) et de ligands organiques de topicité 2 et 3.

Pour un nœud métallique donné, par simple variation de la longueur du ligand il est également possible de faire varier la taille des pores.^{23,24} A titre d'exemple, Yaghi *et al.* ont préparé en 2012 une série de MOFs iso réticulaires du MOF-74 ($\text{Zn}_2(\text{dhBDC})$, dhBDC = acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzène dicarboxylique)²⁵ dans laquelle par simple variation de la longueur du ligand organique il est possible d'obtenir une série de MOFs dont la taille de pores varie entre 14 et 98 Å.²⁴ (Figure 1.5) Les MOFs de cette série présentant les tailles de pores les plus élevées ont la capacité de piéger des protéines telles que la myoglobine.

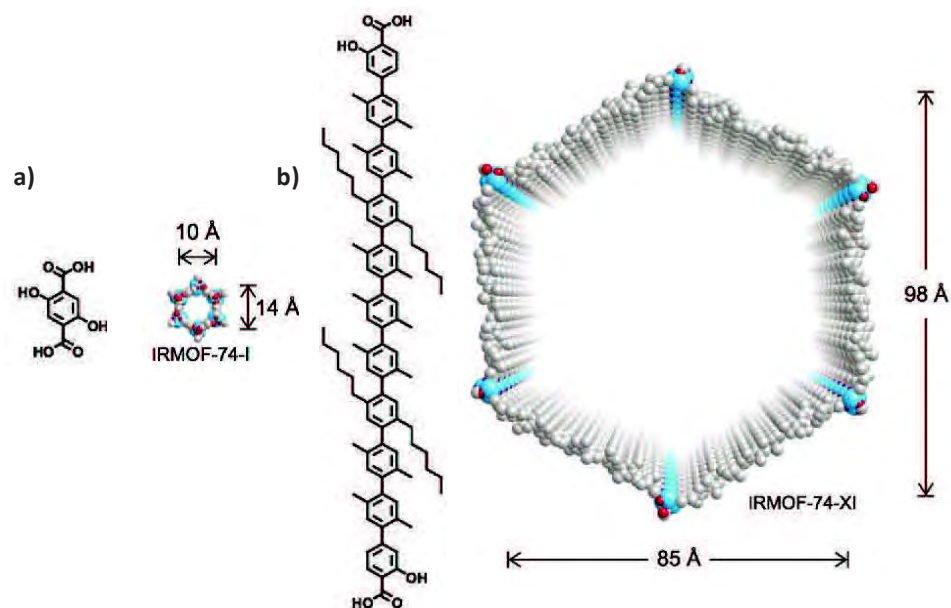


Figure 1.5. Ligand organique utilisé, structure et taille des IRMOFs obtenus par Yaghi *et al.*²⁴ (a) IRMOF-74-I, (b) IRMOF-74-XI.

Pour un MOF donné, les propriétés peuvent aussi être modulées par post-fonctionnalisation et/ou échange de ligand. A l'heure actuelle, de nombreux travaux sont dédiés à la modification post-synthétique du ligand et à l'échange de ligand. La première approche permet de modifier les propriétés d'un PCP donné en modifiant les caractéristiques de ses ligands par traitement chimique sans altérer la topologie du matériau. La deuxième consiste à remplacer/échanger la totalité/une partie des ligands du MOF. A titre d'exemple, Cohen *et al.* ont reporté en 2011 l'échange de ligand du MOF UiO-66 par des ligands à motif azide, ou hydroxyl (Figure 1.6). Ces échanges sont généralement lents : pour échanger le ligand BDC constitutif du polymère de coordination UiO-66 par le ligand $\text{N}_3\text{-BDC}$, les cristaux de MOFs sont placés dans une solution aqueuse de $\text{N}_3\text{-BDC}$ pendant 5 jours à température ambiante.²⁶

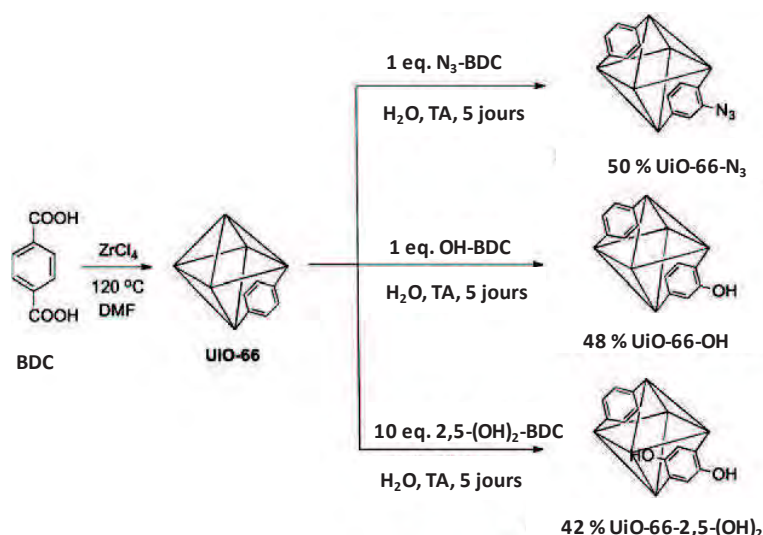


Figure 1.6. Echange post-synthétique de ligand dans le MOF UiO-66 par des ligands à motif azido, hydroxyl ou dihydroxyl.²⁶

Le succès de l'échange post-synthétique de ligand dépend du temps d'immersion du polymère de coordination dans la solution de ligand d'échange.

- Modulation du nœud métallique :

En jouant maintenant sur les caractéristiques initiales du centre métallique, il est également possible de faire varier la topologie du MOF résultant. Par exemple, pour un même ligand de topicité deux, il est possible d'obtenir un réseau de type diamant à partir d'un nœud métallique d'environnement tétraédrique et un réseau cubique à partir d'un nœud métallique dans un environnement octaédrique. (Figure 1.7)

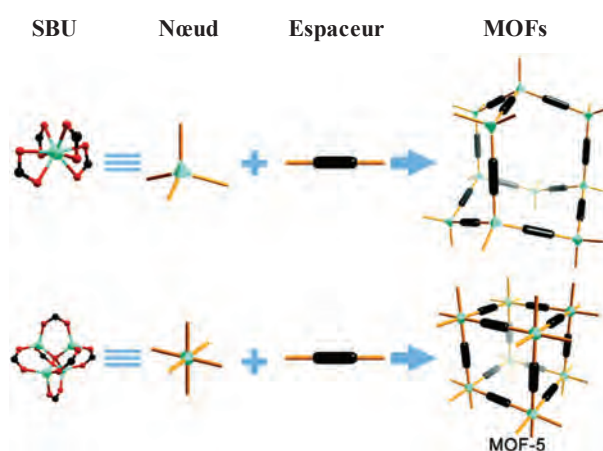


Figure 1.7. Topologie des MOFs résultant de l'assemblage d'un nœud métallique d'environnement différent (c.-à-d., tétraédrique et octaédrique) et de ligands organiques de même topicité.

Les tendances actuelles visent également à procéder à des échanges de nœud métallique ou à utiliser des sites de coordination vacants pour le modifier de manière post-synthétique.^{27,28} C'est ainsi que Demessence *et al.* ont post-fonctionnalisé le nœud métallique insaturé de cuivre du polymère de coordination Cu-BTTRI (avec H₃-BTTRI = 1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzène) par l'éthylènediamine (Figure 1.8-a).

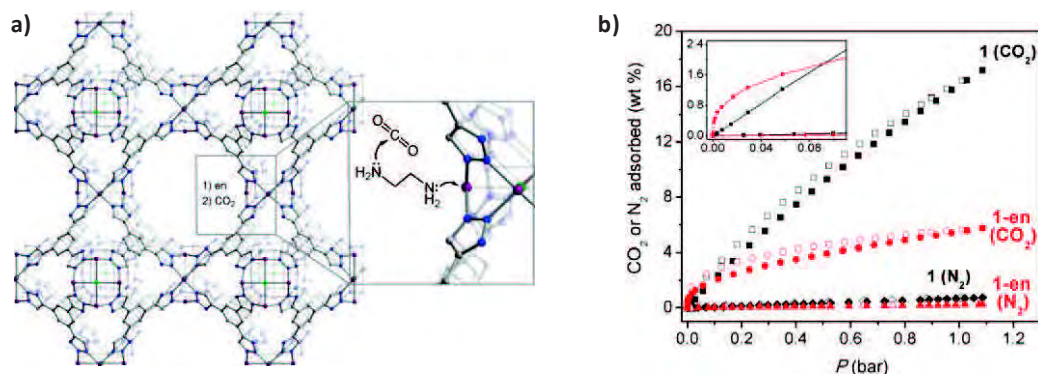


Figure 1.8. Structure du polymère de coordination Cu-BTTRI (a) montrant la post-fonctionnalisation du métal (Cu) insaturé par l'éthylènediamine (en). Code couleur : violet, cuivre ; vert, chlore ; gris : carbone et bleu, azote. (b) Isothermes de sorption du CO₂ à 298K pour **1** (Cu-BTTRI) sans post-fonctionnalisation et **1-en** (Cu-BTTRI) avec post-fonctionnalisation. L'encadré montre une quantité de CO₂ adsorbée plus importante pour **1-en** que pour **1**.²⁸

L'incorporation d'éthylènediamine offre une meilleure affinité pour la capture du dioxyde de carbone aux basses pressions. L'isotherme de sorption du CO₂ (Figure 1.8-b) montre que pour des pressions inférieures à 0,06 bar, le MOF post-fonctionnalisé par l'éthylènediamine **1-en** adsorbe une quantité plus importante de CO₂ (0,366 mmol.g⁻¹, 1,6% massique contre 0,277 mmol.g⁻¹, 0,92 % massique) que le MOF non post-fonctionnalisé **1**.

- Insertion de molécules invitées :

Une autre façon de moduler les propriétés des MOFs est d'insérer des molécules invitées dans les canaux. Par exemple, l'insertion de polyoxométallates (POMs)²⁹ ou la construction de nanoparticules métalliques dans la porosité des PCPs³⁰ ouvrent l'accès à des applications en catalyse. Très récemment, Serre *et al.* ont encapsulé des polyoxométallates dont les dimensions oscillent entre 12 et 14 Å, PW₁₂, PW₁₁, et P₂W₁₈ (Figures 1.9-b à 1.9-d) dans la porosité du polymère de coordination Zr(BPDC)₂ (avec BPDC = biphenyldicarboxylate) par synthèse solvothermale (Figures 1.9-a).²⁹

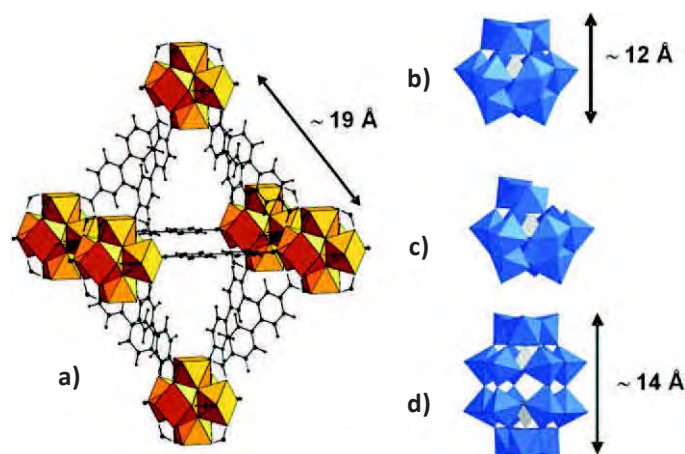


Figure 1.9. Représentation des (a) cages octaédrique du MOF $\text{Zr}(\text{BPDC})_2$, des polyoxométallates (b) $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PW_{12}), (c) $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (PW_{11}) et (d) $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (P_2W_{18}) ; Code couleurs : octaèdre bleu WO_6 , tétraèdre gris : PO_4 , polyèdre orange : ZrO_8 , noir : carbone.²⁹

I.2. Limitations des PCPs

"La nature a horreur du vide"

Cet aphorisme d'Aristote³¹ trouve toute sa signification dans le cas des polymères de coordination poreux. En effet, certains de ces matériaux manquent de robustesse au moment de leur désolvatation, ce qui se traduit par un effondrement du réseau poreux et/ou une perte de cristallinité. Une limitation supplémentaire est liée à leur stabilité chimique. Celle-ci dépendant de la force de l'interaction métal-ligand, certains MOFs sont vulnérables à la substitution des ligands par de l'eau ou d'autres nucléophiles. Le cas du PCP MOF-5 (ZnBDC) en est la parfaite illustration ; ce MOF présente une surface spécifique importante (environ $3500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), et il est stable thermiquement jusqu'à 300°C . En revanche, il présente une stabilité chimique médiocre et perd progressivement sa cristallinité à l'air.³² Comme nous l'avons vu précédemment, la flexibilité de la chimie organique et de la chimie inorganique mises en œuvre pour l'élaboration des MOFs peut être un outil pour répondre à cette problématique. La tendance actuelle vise à augmenter la force des interactions métal-ligand suivant deux approches : en remplaçant les ligands oxygénés par des ligands azotés comme c'est le cas avec les triazolates,²⁸ ou en construisant des MOFs avec des éléments de transition de la gauche de la classification périodique, qui forment des liaisons M-O plus fortes.²⁹ A ces inconvénients majeurs s'ajoute la fragilité mécanique des PCPs. Par ailleurs, obtenus sous forme de cristaux micrométriques, ils sont difficilement intégrables dans des dispositifs.

Solutionner cette problématique passe obligatoirement par la mise en forme et/ou la structuration des MOFs.

Dans la partie qui suit, un état des lieux des travaux réalisés à ce jour pour mettre en forme et structurer les polymères de coordination est discuté.

I.3. Mise en forme et structuration de MOFs

La mise en forme de polymères de coordination permet l'élaboration de composites dans lesquels les stabilités chimiques et mécaniques du PCP sont améliorées. La structuration des PCP offre quant à elle la possibilité d'accéder à des nanostructures indépendantes d'une matrice. Celles-ci sont construites à partir des mêmes briques moléculaires que le matériau massif et résultant de l'assemblage de nanocristaux.^{33,34} Ces nanostructures présentent alors de nouvelles propriétés et/ou de nouvelles applications par rapport à ce dernier. A ce jour, beaucoup de travaux traitent de la mise en forme de polymère de coordination poreux sur des surfaces. D'un point de vue de la structuration des MOFs, des progrès considérables ont également été obtenus au cours de ces deux dernières années, avec à la clé l'accès à des architectures de MOFs de plus en plus complexes. Dans la suite de ce paragraphe, seront présentés des exemples significatifs concernant des architectures de MOFs pouvant être classées selon leurs dimensionnalités. Tout d'abord, les architectures discrètes incluant les nanoparticules, les capsules et microsphères, puis les architectures 1D telles que les nanofibres, nanofils ou nanotubes, les architectures 2D comme les films minces et les membranes, et enfin les architectures 3D correspondant à des systèmes étendus. L'élaboration d'architectures 1D est de loin la moins développée, elle constitue un des objectifs de notre thèse.

I.3.1. Architectures discrètes

Cette catégorie comprend les nanoparticules de MOFs, les composites et les superstructures sphériques correspondant à des assemblages de nano/micro-cristaux de MOFs. Contrôler la taille des cristaux de MOFs à l'échelle nanométrique pour envisager de nouvelles applications³⁵ et/ou de nouvelles propriétés³⁶ est un des grands défis scientifiques actuels. La préparation de nanoparticules de polymères de coordination fait généralement appel à différentes techniques de synthèse telles que les micro-ondes³⁷ ou les ultrasons.³⁸ Des temps de synthèse très courts permettent de limiter la taille des nano-objets formés. Une autre

approche consiste à introduire un additif au moment de la synthèse du matériau massif. Cet agent modulateur limite la croissance des cristaux et peut permettre de contrôler leurs formes.^{39,40} Par rapport aux cristaux de matériau massif, les nanoparticules peuvent être mise en forme à partir de suspensions colloïdales.⁴¹ Elles présentent en outre des vitesses de charge supérieure du fait d'une distance surface/cœur moindre en comparaison aux cristaux micrométriques du matériau massif. L'assemblage de micro/nano-cristaux permet l'accès à nanostructures sphériques, de type microsphère ou capsules. Les microsphères sont en réalité des composites où le MOF représente la coquille de la sphère, le cœur étant constitué d'un renfort inorganique de type alumine, silice mésoporeuse, entre autres ...

En 2010, Aguado *et al.* ont utilisé des billes d'alumine micrométriques jouant le rôle de gabarit au moment de la formation du MOF.⁴² Une approche similaire est utilisée par Sorribas *et al.* en 2012.⁴³ Contrairement aux sphères d'alumine, Sorribas utilise des sphères de silice mésoporeuses de 3 μm de diamètre (Figure 1.10-a) sur lesquelles le polymère de coordination ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{Me-Im})_2$, Me-Im = 2-méthylimidazolate) vient croître. La synthèse, à température ambiante, se fait selon un processus multi-étapes. Tout d'abord, une première phase, dite phase de nucléation, consiste un dépôt de 180 nm de ZIF-8 constituant une couche d'ancrage pour la croissance du matériau. (Figure 1.10-b) Ensuite, une phase de croissance du matériau est effectuée, conduisant à une coquille homogène de cristaux d'une épaisseur de 410 nm. Le procédé de croissance est répété une seconde fois pour atteindre une épaisseur de 550 nm. (Figure 1.10-c)

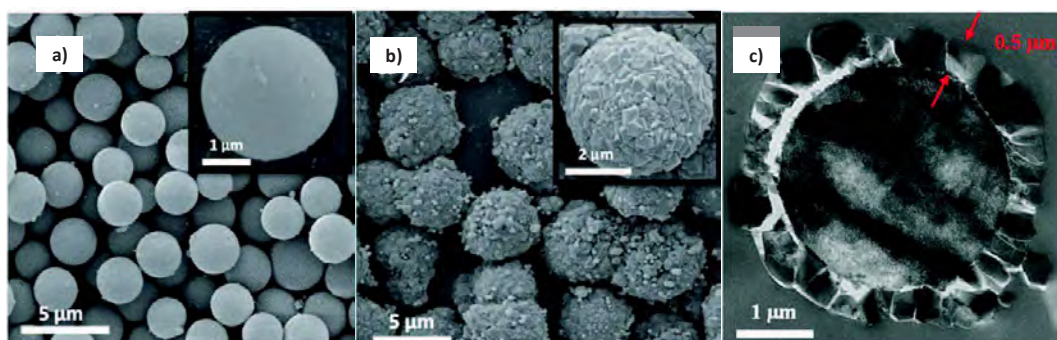


Figure 1.10. Clichés MEB surfacique des billes de silices mésoporeuses (a) et des composites ZIF-8/billes de silice (b), coupe transversale d'une bille composite (c).⁴³

Ces composites sont intéressants pour des applications en catalyse supportée et/ou comme phase stationnaire en chromatographie.⁴⁴ Contrairement aux microsphères, les capsules de MOFs présentent une paroi de MOFs et une cavité centrale macroporeuse. En

2011, De Vos *et al.* ont été les premiers à développer ce genre de nanostructures, pour le polymère de coordination HKUST-1.⁴⁵ Pour ce faire, le précurseur métallique (acétate de cuivre) et le précurseur organique (H_2 -BDC) sont dissous séparément dans deux solvants non miscibles (respectivement l'eau et le octan-1-ol). Comme les deux phases ne sont pas miscibles, l'injection de la solution aqueuse de cuivre dans la solution de ligand organique conduit à la formation de gouttelettes. (Figures. 1.11-a et 1.11-b) Les réactifs réagissent alors à l'interface des deux phases, conduisant à la formation de nanostructures sphériques du polymère de coordination poreux HKUST-1. (Figure 1.11-c) Ces sphères creuses présentent un diamètre moyen de $375\ \mu\text{m}$ et des parois de MOF d'une épaisseur de l'ordre de $2\ \mu\text{m}$. Le macropore central de ces objets a notamment permis l'encapsulation de molécules variées, la paroi microporeuse de MOFs permettant quant à elle de diffuser lentement ces molécules encapsulé vers le milieu extérieur. (Figures 1.11 d-e) D'autres applications peuvent être envisagées, notamment en catalyse, en encapsulant le catalyseur dans la capsule de MOFs pour former un microréacteur.

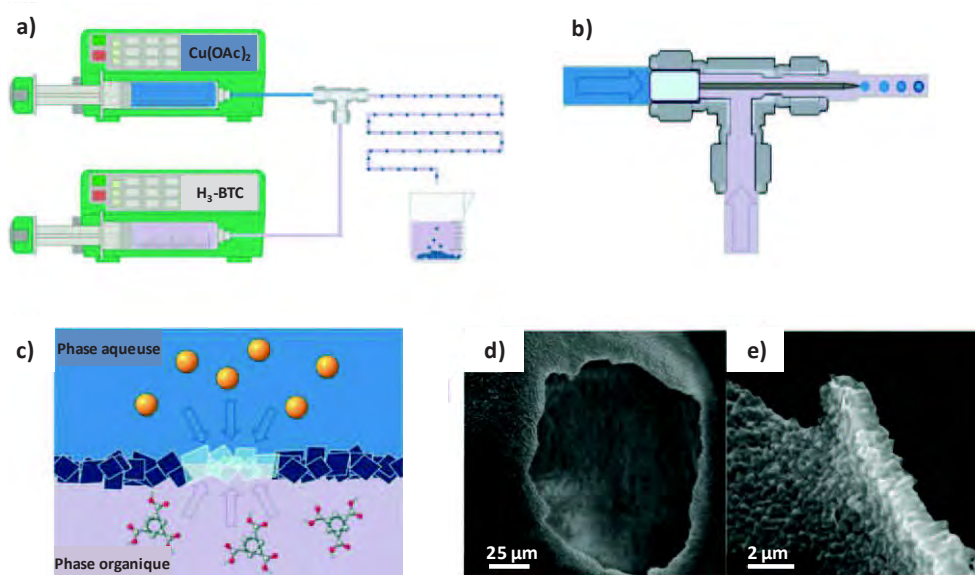


Figure 1.11. Dispositif expérimental permettant l'élaboration des capsules de HKUST-1 (a-b), les nanocristaux sont formés à l'interphase entre la solution aqueuse d'acétate de cuivre et la solution de ligand organique H_3 -BTC (c), Clichés MEB d'une capsule percée à l'aide d'une aiguille pour observer sa macrocavité (d) et coupe transversale de la paroi d'une capsule constituée de nanocristaux de MOF (e).⁴⁵

En 2013, Maspoch *et al.* ont utilisé une méthode alternative, celle de l'atomisation (de l'anglais : *spray-drying*), pour la préparation d'une grandes variétés de nanostructures creuses de MOFs.⁴⁶ Cette méthode, largement utilisée dans les domaines de l'industrie agro-

alimentaire et des matériaux, consiste à pulvériser, sous forme de gouttelettes, une solution contenant les précurseurs dans une chambre chauffée à une température supérieure à celle d'ébullition du solvant utilisé. L'évaporation du solvant conduit à la diffusion des réactifs à la périphérie de la gouttelette, où leurs concentration augmentent jusqu'à un seuil critique où le polymère de coordination cristallise (Figures 1.12-a et 1.12-b). Ces nanostructures sphériques présentent un diamètre moyen de $2,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$ et une paroi de dimension comprise entre 90 et 120 nm constituée de nanoparticules (diamètre $<100 \text{ nm}$) du polymère de coordination (HKUST-1 dans l'exemple montré en Figure 1.12-c). Si cette technique conduit à des objets dont les dimensions (diamètre et épaisseur de paroi) sont deux ordres de grandeur plus faibles que ceux décrits par De Vos,⁴⁵ son principal intérêt réside dans la possibilité de préparer le matériau à l'échelle du kilogramme en un temps restreint (2 heures).

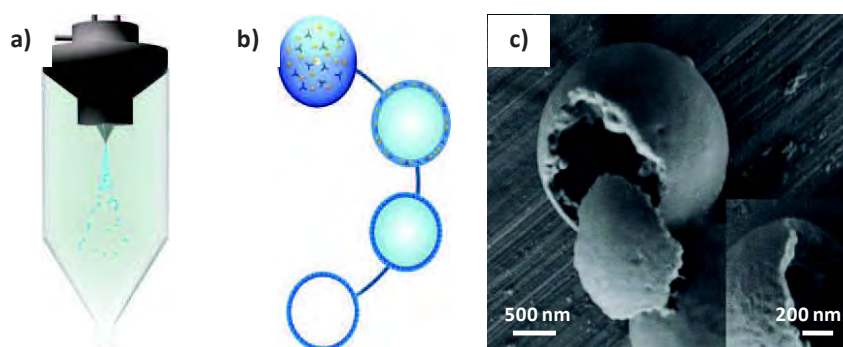


Figure 1.12. Dispositif expérimental permettant l'élaboration des capsules de HKUST-1 (a), mécanisme hypothétique de formation des nanostructures sphériques de HKUST-1 (b), MEB d'une capsule endommagée pour observer sa macrocavité ainsi que l'épaisseur de sa paroi de MOFs (c).⁴⁶

Maspoch *et al.* ont récemment décliné cette technique pour améliorer la stabilité des MOFs à l'hydrolyse⁴⁷ et pour préparer des « nanothermomètres » en structurant des MOFs construits à partir d'ions de terres rares.⁴⁸

I.3.2. Architectures 2D

Au cours de ces dernières années, le nombre croissant de publications relatives à la synthèse de revêtements de MOFs sur des surfaces tend à montrer l'importance de ce domaine de recherche.^{49,50} Parce que les applications visées et les méthodes de synthèse sont différentes, dans la suite de ce paragraphe, une distinction sera faite entre les films minces (centaine de nanomètre) et les membranes (centaine de micromètre).

- Films minces :

La mise en forme et la structuration de films minces de MOF sur des surfaces peut être faite selon deux stratégies. La première consiste à construire directement le MOF sur la surface. Le MOF pourra être construit sur des surfaces fonctionnalisées, les groupements fonctionnels de surface facilitant l'ancrage du matériau sur le substrat. Bein *et al.* ont été les premiers à décrire la construction de MOFs sur des monocouches auto-assemblées ou SAMs (pour l'anglais : *self-assembled monolayers*). Ces SAMs possèdent des groupements fonctionnels terminaux identiques à ceux impliqués dans l'assemblage du polymère de coordination poreux.⁵¹ L'immersion de SAM dans la liqueur mère issue de la synthèse du MOF permet la formation de cristaux de ce dernier sur le substrat.

La seconde stratégie développée par Shekhah *et al.* à partir de la même année a permis d'améliorer de façon considérable l'homogénéité des films formés. Cette stratégie, dite couche-par-couche (de l'anglais : *layer-by-layer*) consiste en l'immersion d'un substrat dans une solution de sel métallique puis de ligand organique avec des lavages intermédiaires afin d'éliminer tous réactifs n'ayant pas réagi avec la surface.⁵² Cette méthode a par la suite permis la construction de films de PCPs variés sur des surfaces. Elle est illustrée sur la figure 1.13 dans le cas de films constitués de $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]$ et de $[\text{Cu}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]$.⁵³ Il est à noter qu'une approche similaire a été utilisée à partir de 2006 par Bousseksou *et al.* pour mettre en forme des matériaux à transition de spin sur des surfaces.⁵⁴

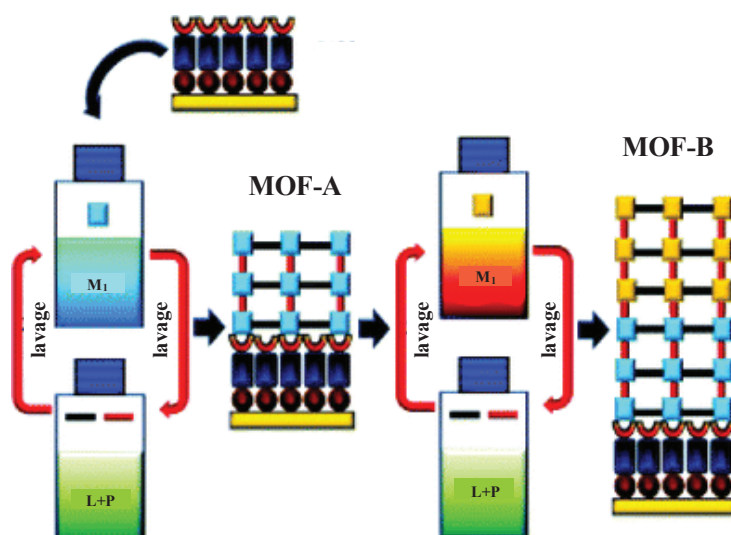


Figure 1.13. La méthode couche par couche pour la croissance de films de MOFs sur des surfaces. M_1 est le précurseur métallique et L+P sont les deux ligands organiques impliqués dans la construction de $[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{dabco})]$.⁵²

A titre d'exemple, des applications de type détecteur peuvent être envisagées pour des MOFs construits à la surface de la pointe d'un microcantilever.⁵⁵

- Membranes :

Obtenir des membranes (composites ou autosupportées) de MOFs facilite l'intégration du matériau moléculaire dans des dispositifs et son utilisation dans des domaines tels que la séparation de molécules dans des mélanges gazeux.⁵⁶ Les membranes doivent être alors compactes (dépôt de plusieurs micromètres, sans défauts ni craquelures) pour présenter les meilleures performances en matière de séparation.

Une grande variété de techniques ont déjà été mise en œuvre pour la préparation de membranes de MOF (hydro/solvothermales, micro-ondes, ultrasons, entre autres ...⁵⁷). L'accès à des composites 2D peut impliquer l'utilisation d'un « template » sacrificiel où la surface du template constitue la source métallique (par dissolution partielle ou totale de celle-ci) pour la croissance du MOF. C'est ainsi qu'en 2009 Qiu *et al.*⁵⁸ ont été les premiers à synthétiser une membrane composite de HKUST-1 en utilisant une grille de cuivre comme support et source métallique. La grille est dans un premier temps oxydée. Elle est ensuite placée dans un autoclave dans lequel elle est immergée dans la solution mère de HKUST-1. Au bout de 3 jours à 120 °C, une épaisseur en MOF de 60 μm est observée à la surface de la grille de cuivre. (Figure 1.14)

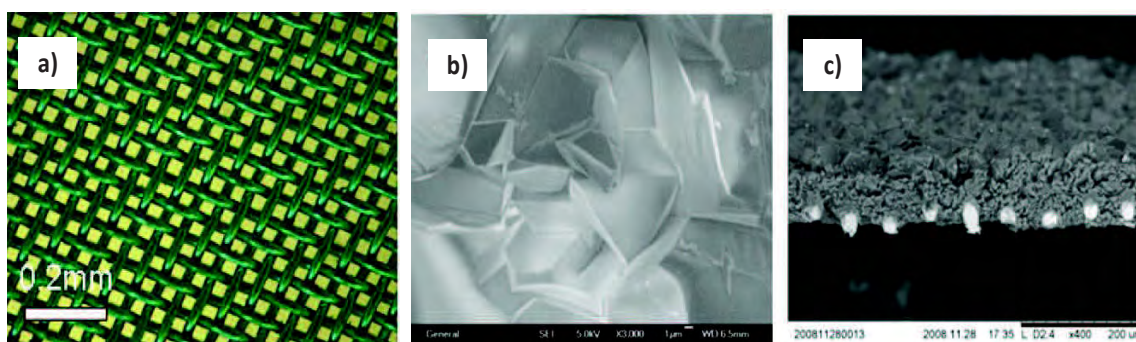


Figure 1.14 Microscopie optique de la grille de cuivre (a), clichés MEB de la surface (b) et de la tranche de la membrane de HKUST-1 (c).⁵⁸

De la même manière, Jin *et al.* utilisent des substrats d'alumine poreux pour la préparation de membranes composites de $[\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})]$, MIL-53 et $[\text{Al}_{12}\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Al}_2(\text{OH})_4)(\text{BTC})_6]$, MIL-96.^{59,60}

L'accès à des superstructures 2D est illustré au travers de l'exemple de Qiu *et al.*⁶¹ qui en 2012 ont décrit le premier exemple de membrane autosupportée. Pour ce faire, une membrane d'acier inoxydable recouverte de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est utilisée pour la croissance du MOF HKUST-1 en condition solvothermale. L'élimination ultérieure de la couche de PMMA dans le chloroforme permet de séparer la matrice de la couche de MOF et d'accéder à la membrane autosupportée de HKUST-1, d'épaisseur comprise entre 100 nm à plusieurs micromètres.

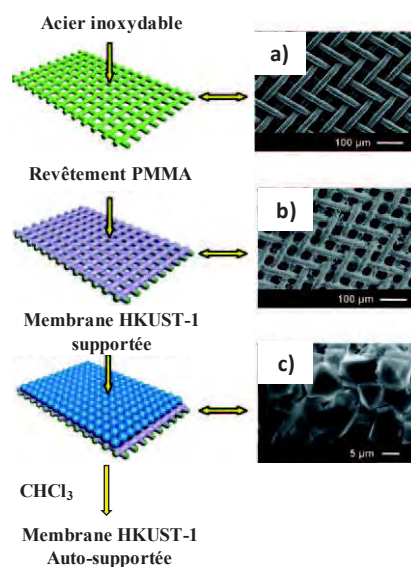


Figure 1.15 Schéma illustrant la procédure de préparation des membranes auto-supportées de HKUST-1.⁶¹

I.3.3. Architectures 3D

L'accès à des nanostructures 3D résultant de l'assemblage de nanocristaux peut être envisagé selon deux stratégies.

Une des voies d'élaboration de superstructure 3D est l'utilisation d'un « template » moléculaire poreux tridimensionnel dont le vide et la surface seront comblés par la cristallisation du polymère de coordination. Un des avantages de cette approche réside dans le fait que la matrice pourra par la suite être éliminée, libérant les superstructures 3D. C'est ainsi qu'en 2013 Cao *et al.* ont préparé des architectures de ZIF-8 et HKUST-1 au sein d'un template formé à partir de micelles de co-oligomère à blocs.⁶² Pour ce faire, des micelles de poly(styrene-bloc-vinylpyridine) sont préparées (Figures 1.16-a et 1.16-b), puis le précurseur métallique du ZIF-8 (Zn^{2+}) est ajouté et l'assemblage 3D formé. (Figure 1.16-c), La solution

de ligand organique est ensuite ajoutée, ce qui conduit à la cristallisation de ZIF-8 au sein de l'assemblage 3D (Figure 1.16-d). La dissolution du gabarit micellaire par des solvants organiques tels que le THF et DMF conduit à l'obtention de nanostructures tridimensionnelles de ZIF-8. (Figure 1.16-e) Une approche similaire a également été utilisée par Qiu *et al* pour structurer le MOF HKUST-1.^{63,64}

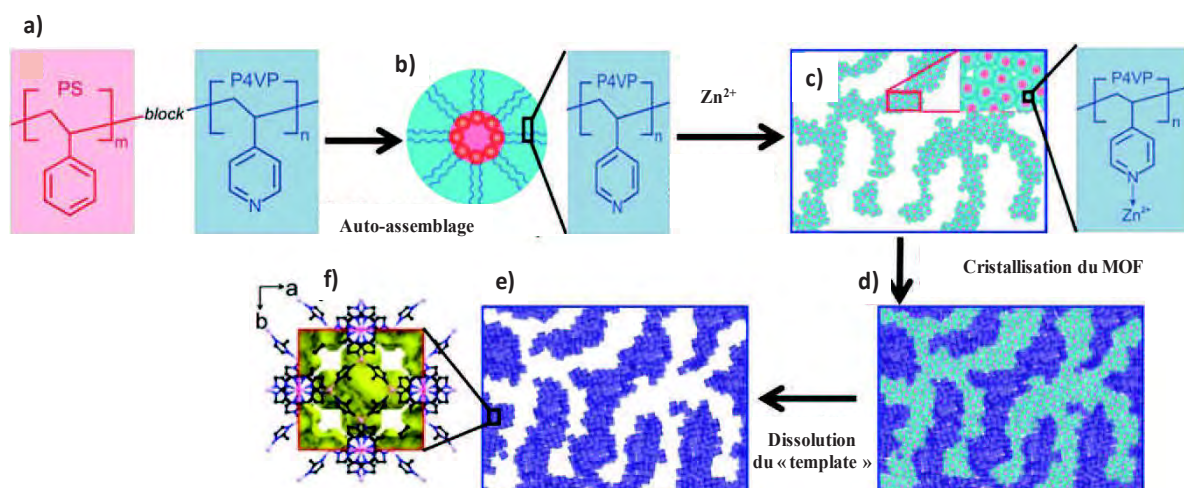


Figure 1.16. Représentation schématique de la synthèse des architectures 3D de ZIF-8 structurée dans des micelles de co-oligomère bloc.⁶²

Comme nous l'avons déjà mentionné pour les nanostructures bidimensionnelles, une seconde approche consiste en l'utilisation d'un substrat inorganique sacrificiel. A titre d'exemple, Kitagawa *et al.* ont proposé en 2012 une stratégie originale pour l'élaboration d'architectures 3D.⁶⁵ Dans cette approche, le substrat joue le rôle de source métallique et il est consommé au profit de la formation de l'architecture 3D de MOF. L'architecture formée combine la microporosité du MOF $[Al(OH)(ndc)]_n$ et la méso/macroporosité inhérente au substrat sacrificiel.

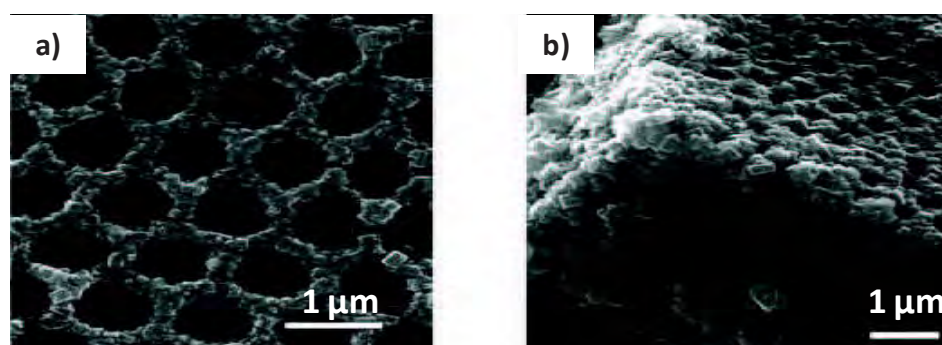


Figure 1.17. Clichés de microscopie à balayage des architectures 3D du MOF $[Al(OH)(ndc)]_n$ obtenues par réplique de l'alumine.⁶⁵

Remarquablement, ce matériau présente une bonne sélectivité pour la séparation d'eau et d'éthanol, ainsi que pour l'extraction de bioéthanol de son milieu aqueux de synthèse.

I.3.4. Architectures 1D

Comme nous l'avons vu en introduction, bien que différentes approches synthétiques aient été décrites pour la préparation de nanoparticules de MOFs, peu d'articles relatent l'assemblage de ces nanoparticules en architecture unidimensionnelles telles que les nanofils ou nanofibres.

La méthode des microémulsions inverses peut permettre la synthèse de nanostructures 1D de taille contrôlée. Une microémulsion inverse est une suspension de microgouttelettes d'un liquide polaire (le plus souvent de l'eau) recouvertes d'une monocouche de surfactant, dans une phase continue apolaire. Ces microgouttelettes nommées micelles inverses peuvent être de forme allongée et ainsi diriger la croissance des nanostructures 1D. Taylor *et al.* ont développé une stratégie basée sur la préparation de nanostructures de MOFs unidimensionnelles dans des microémulsions inverses.⁶⁶⁻⁶⁸ La micelle inverse constitue alors un nanoréacteur pour la synthèse du PCP. Dans le cas présent, des nanostructures 1D du MOF $\text{Gd}(\text{BDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ sont obtenues dans des microémulsions inverses stabilisées par du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Des nano-objets de MOF de longueurs comprises entre 1 et 2 μm et de 100 nm de diamètre sont ainsi obtenus. (Figure 1.18)

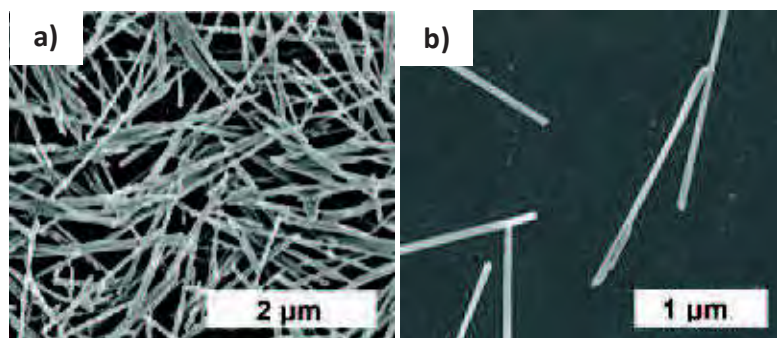


Figure 1.18 Clichés MEB des nano-bâtonnets du MOF de $\text{Gd}(\text{BDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenus par la technique de microémulsion inverse.⁶⁶

Une deuxième approche consiste à utiliser un gabarit ou template qui va favoriser la croissance du matériau moléculaire dans une seule et même direction. Cui *et al.* ont préparé des structures hétérogènes (Si/MOF) unidimensionnelles dans lesquelles la croissance du

MOF se fait à la surface de nanofil de silicium.⁶⁹ Pour cela, une approche étape par étape est appliquée (Figure 1.19-a), ce qui permet le dépôt du matériau moléculaire HKUST-1 à la surface des nanofils de silicium (Figures 1.19-b et 1.19-c).

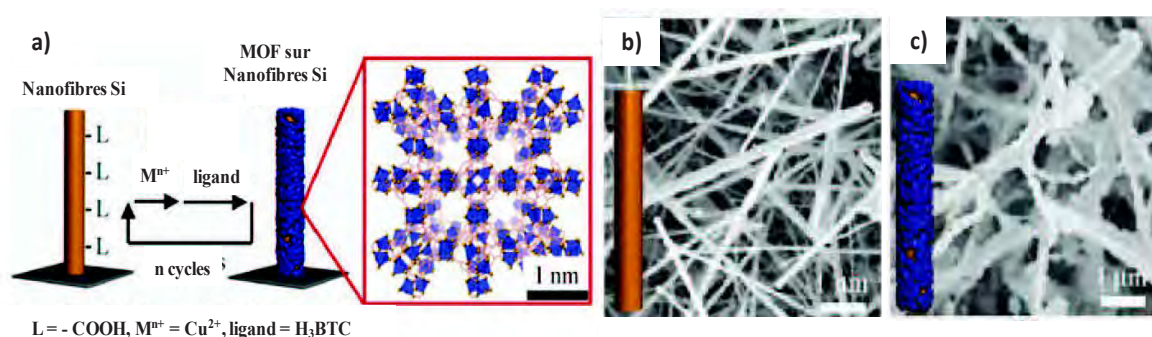


Figure 1.19 Représentation schématique de la synthèse de HKUST-1 sur des nanofibres de silicium (a), clichés MEB des nanofibres de Silicium avant (b) et après dépôt de HKUST-1 (c).⁶⁹

Comme cela est souvent le cas pour la croissance de MOF sur des surfaces, cette approche nécessite de fonctionnaliser au préalable les nanofibres de silicium pour favoriser l'accroche du matériau moléculaire à la surface de la nanofibre. Des travaux similaires récents développés par Huo *et al.* font appel à la mise en forme de ZIF-8 à la surfaces de nanofils d'oxyde de zinc afin d'obtenir des nanostructures composites 1D.⁷⁰ La formation de la nanostructure 1D repose sur la consommation de la couche d'oxyde de zinc au profit de la croissance de ZIF-8.

En parallèle, une autre stratégie synthétique consiste à tirer profit des canaux unidimensionnels de certaines matrices pour forcer la croissance du MOF selon une seule direction. C'est le cas des travaux de Banerjee *et al.* où des nanofibres de carbone ont été utilisées pour confiner les cristaux de MOFs dans la porosité de la fibre.⁷¹ Des membranes inorganiques d'alumine peuvent être également utilisées pour la croissance du matériau moléculaire au sein de celles-ci.^{72,73} La difficulté réside dans le fait qu'il faut limiter la formation du matériau en surface et favoriser celle du matériau dans les pores de la membrane. Pour cela, l'équipe du LCC dans laquelle j'ai effectué ma thèse a développé une stratégie étape par étape dynamique consistant à la filtration des réactifs précurseurs au sein de la matrice inorganique. Après optimisation des paramètres opératoires, cette stratégie a notamment permis d'élaborer un composite HKUST-1/membrane d'alumine, dans lequel les cristaux de MOF sont répartis de manière homogène tout le long des pores de la membrane.⁷⁴ (Figures 1.20-a à 1.20-c)

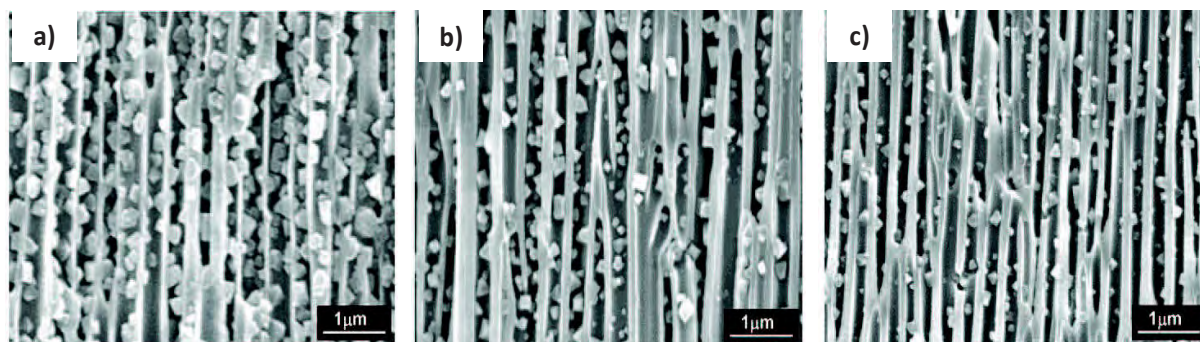


Figure 1.20 Clichés MEB de vues transversales de la membrane composite HKUST-1/membrane d'alumine après 2 cycles de filtration (2h) de $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$ et BTC-H_3 , a) vue proche de la face d'entrée de la membrane, b) vue centrale et c) vue proche de la face de sortie de la membrane.⁷⁴

Pour aller au-delà du composite et récupérer des nanostructures de polymères de coordination, un remplissage plus homogène et une croissance plus contrôlée sont nécessaires. Aussi, dans la suite de ce chapitre bibliographique il est question de présenter les membranes d'alumine poreuses, leurs propriétés ainsi que les techniques connues à ce jour pour la préparation (synthèse du matériau invité et séparation matrice et matériau) de nanostructures 1D dont la croissance est dirigée par la matrice macroporeuse.

II. Les membranes d'alumine poreuses

A l'heure actuelle, une des méthodes les plus rencontrées pour l'élaboration de nanostructures 1D est l'utilisation d'une matrice (*template*) qui va servir de moule pour le matériau mis en forme. La croissance des nanofils ou nanotubes dans le gabarit peut alors se faire par diverses techniques telles que l'électrodéposition, le sol-gel, la filtration, l'immersion ou des dépôts en phase vapeur... L'avantage réside dans le fait que la croissance des nanostructures est dissociée puisque postérieure à celle de la matrice.

Les matrices utilisées pour la croissance peuvent être commerciales ou bien fabriquées à façon à l'échelle du laboratoire. Celles-ci peuvent être des membranes d'alumine anodisée, des membranes « *track-etched* » (produites à partir de films polymères de polycarbonate PC, polyester PET ou polyimide PI) ou bien des membranes de copolymères blocs.⁷⁵

II.1. Avantages membranes d'alumines / membranes de polymères

Les membranes d'alumine et de polymères obtenues par « *track-etching* » sont les plus répandues. Les caractéristiques de chacune de ces membranes, en termes de diamètre et densité de pores, sont rassemblées dans le tableau ci-après (Tableau 1.2).

Type de membrane	Diamètre de pores (nm)	Densité de pores (/m ²)
Alumine	10-400	10^{11} - 10^{13} (pores ordonnés ou aléatoires)
Polymère (polycarbonate ...)	5-1000	10^{11} (pores aléatoires)

Tableau 1.2. Différents types de membranes utilisées pour la croissance de nanostructures.

Des vues surfaciques obtenues par microscopie électronique à balayage sont également représentées (Figure 1.21).

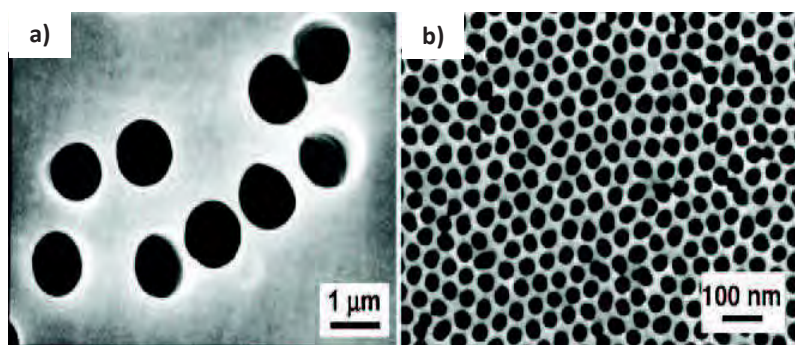


Figure 1.21. Clichés MEB de la surface d'une membrane polycarbonate ($\varnothing_{\text{pores}} = 1 \mu\text{m}$) (a) et de la surface d'une membrane d'alumine ($\varnothing_{\text{pores}} = 35 \text{ nm}$) (b).⁷⁶

Un grand nombre d'entreprise telle que Nucleopore et Poretics commercialisent des membranes de filtration polymère micro ou nanoporeuse préparées par la technique de *track-etching*.⁷⁶ Cette méthode développée à partir de films de polymère (polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polyimide...) consiste en une irradiation des films à l'aide d'ions lourds accélérés suivie d'une attaque chimique, généralement en milieu basique. La taille des pores va être fonction de la durée d'immersion dans la solution basique, de la température ainsi que de la concentration des réactifs.

En 2012, Starosta *et al.* ont mis au point une méthode de dépôt de nanocristaux du PCP HKUST-1 à la surface d'une membrane *track-etched* de polyéthylène téréphtalate (PET).⁷⁷ En effet, par simple ajout de gouttelettes de la solution de sel métallique et du ligand H₃-BTC (méthodologie développée par Carbonell *et al.* en 2011⁷⁸), des cristaux de HKUST-1

sont déposés à la surface des membranes PET, activées préalablement par plasma afin d'améliorer leurs mouillabilité.

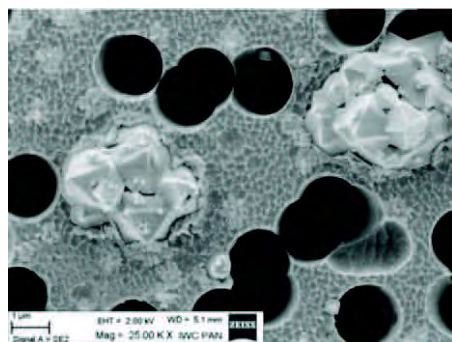


Figure 1.22. Cliché MEB des cristaux de HKUST-1 à la surface de la membrane PET.⁷⁷

Les cristaux formés (Figure 1.22) se localisent essentiellement à la surface de la membrane, et ne remplissent que certains pores. L'inconvénient majeur de ces membranes réside dans la répartition aléatoire des pores à la surface de celle-ci, qui peut ainsi être un frein à la croissance de nanostructures au sein de la matrice. De plus, leur faible stabilité thermique (100°C) limite les synthèses de matériau en température. De telles limitations ne s'applique pas pour les membranes d'alumine.

Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, une étude bibliographique plus poussée sera faite sur les membranes d'alumine poreuses, sur leurs caractéristiques ainsi que sur leurs utilisations comme gabarit pour la fabrication de nanostructures 1D que ce soit des nanofils ou des nanotubes. Ces membranes sont utilisées dans le cadre de cette thèse pour la fabrication de nanostructures de polymères de coordination poreux.

II.2. Microstructure et composition chimique des membranes d'alumine

II.2.1. Microstructure

Les membranes d'alumine poreuses sont préparées par anodisation (dénommée aussi oxydation anodique) de l'aluminium en milieu acide (acide oxalique, sulfurique ou phosphorique). L'anodisation est un processus électrolytique permettant la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'aluminium lorsque celui-ci est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse (Figure 1.23).

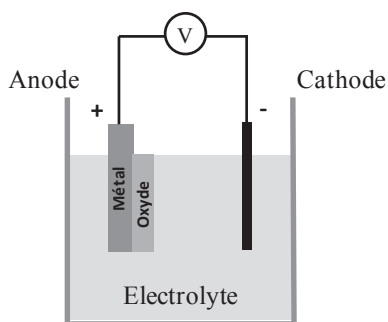


Figure 1.23. Montage expérimental pour l'anodisation de l'aluminium.

Ce phénomène peut être décrit par les réactions électrochimiques suivantes, résultant de la combinaison à l'anode de l'aluminium dissous et de l'ion O^{2-} naissant :



Il existe deux types d'anodisation (Figure 1.24), selon que l'électrolyte possède ou non une action dissolvante sur l'oxyde : l'anodisation poreuse ou l'anodisation compacte (ou barrière), respectivement.⁷⁹ Alors que l'anodisation de type barrière conduit à la formation d'un film anodique compact (Figure 1.24-a), l'anodisation poreuse permet la formation d'un film anodique poreux constitué d'une couche poreuse et d'une couche compacte (Figure 1.24-b).

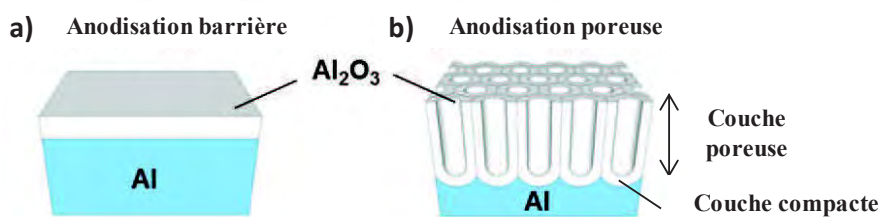


Figure 1.24. Anodisation de type barrière (a), et de type poreuse (b).

Dans le cas des membranes commerciales Whatman, l'anodisation est poreuse. L'électrolyte choisi possède alors une action dissolvante sur l'oxyde (milieu acide : acide phosphorique), le processus d'évolution du film anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes :

- La formation et la croissance du film anodique à l'interface du substrat métallique.
- La dissolution chimique de ce dernier au contact de l'électrolyte.

En effet, pendant que l'oxyde croît sous l'action du courant, un processus voit la naissance dans l'alumine de nombreuses microporosités et irrégularités dont certaines vont évoluer vers la structure hexagonale poreuse finale. L'obtention de membranes implique dans un premier temps l'élimination du substrat d'aluminium, par réaction redox avec le chlorure cuivreux (CuCl) ou le chlorure de mercure (HgCl₂). Une seconde étape consiste à éliminer la couche barrière pour permettre l'ouverture des pores et l'obtention d'une membrane. Cette étape peut être effectuée chimiquement en milieu acide ou par bombardement ionique.

Les membranes d'alumine obtenues présentent alors des pores cylindriques, de diamètre uniforme, et organisés en cellules hexagonales. (Figure 1.25-a) Généralement, elles sont définies par un certain nombre de paramètres (Figure 1.25-b) tels que la distance interpore (D_{int}), le diamètre de pores (D_p), l'épaisseur de la paroi (T_w , de l'anglais : *wall thickness*), la densité de pores (ρ_p) ainsi que la porosité (P).

Par simple considération géométrique, les relations suivantes peuvent être établies :

$$D_{int} = D_p + 2 T_w \text{ (en nm)} \quad (3)$$

$$\rho_p = \left(\frac{2}{\sqrt{3} D_{int}^2} \right) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (4)$$

$$P(\%) = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \times 100 \quad (5)$$

Ces paramètres structuraux sont dépendants des conditions d'anodisation, notamment de l'électrolyte (température, concentration, agitation), des paramètres électriques (potentiel d'anodisation, densité de courant) et du substrat (pureté, état de surface). C'est ainsi que les diamètres de pores des membranes anodiques pourront varier de 10-400 nm, de 50 à 600 nm pour la distance inter-pore, de 10^{11} à 10^{13} m^{-2} pour la densité de pores et de 5% à 50% pour la porosité.^{80,81}

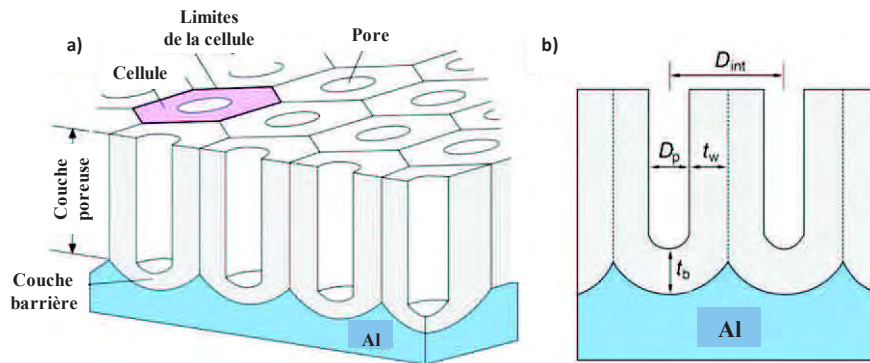


Figure 1.25. Structure schématique d'un film d'oxyde d'aluminium anodique poreux. Des membranes sont obtenues après élimination du substrat d'aluminium puis de la couche barrière.

Les membranes commercialisées par Whatman ne sont disponibles que pour certains diamètres de pores (20, 100 et 200 nm). Il est cependant possible des les fabriquer au laboratoire avec le diamètre de pores souhaité. La figure 1.26 compare les porosités des membranes sur mesure et celles des membranes commerciales.⁸²

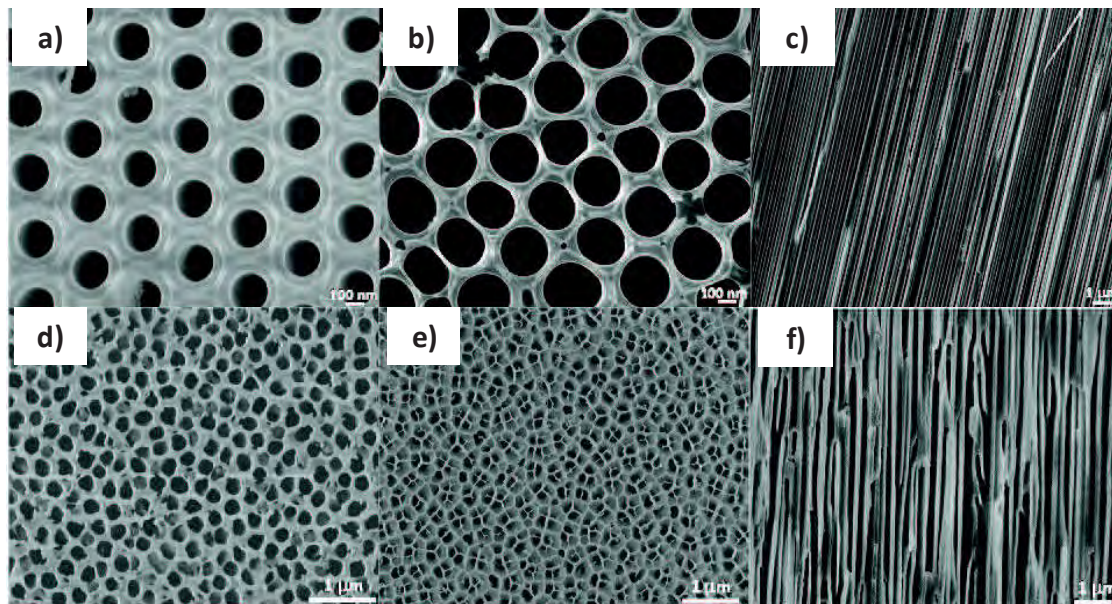


Figure 1.26. Clichés MEB pour une membrane d'oxyde d'aluminium hautement ordonnée (a-c) et pour une membrane d'alumine Anodisc 13 commerciale (d-f).⁸²

Tous les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont été réalisés sur des membranes d'alumine commerciales (Anodisc 13) fabriquées par la société Whatman (Figures 1.26-d à 1.26-f). Sous forme de disque de 13 mm de diamètre et 60 μm d'épaisseur, ces membranes présentent une porosité de 30% et une densité de pores de 9×10^{12} pores. m^{-2} .^{82,83} Pour ces membranes, les observations par microscopie électronique à balayage mettent en évidence deux faces (figures 1.26-d et 1.26-e) dont la porosité est différente. Une première face (dite face A) qui correspond à la face supérieure en contact avec la solution pendant l'anodisation et une deuxième face (dite face B), initialement en contact avec le métal. La face A présente des pores dont le diamètre moyen est de 273 ± 48 nm. La face B, rarement montrée sur les catalogues, présente une porosité plus complexe. Les pores de cette face sont partagés en plusieurs compartiments par deux ou trois opercules d'alumine, pour un diamètre moyen entre 90 et 160 nm. Cette spécificité s'accompagne par un rétrécissement des canaux de la membrane à proximité de cette face.

En 2006, Brown *et al.* étudient le comportement en température des membranes anodisée en milieu phosphorique, comme c'est le cas pour les membranes commerciales

Whatman.⁸⁴ Au-delà de 850°C, les membranes s'enroulent sur elles-mêmes, déformant les pores et arrivant même à leurs obstructions (Figure 1.27). Ce comportement en température est du en partie à la cristallisation de l'alumine avec l'augmentation de la température.⁸⁵ Ce phénomène limite l'application des membranes à la synthèse de composite à haute température.

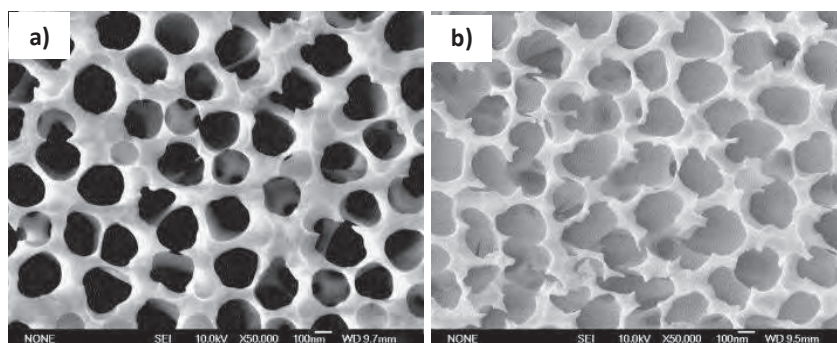


Figure 1.27. Clichés MEB pour une membrane d'oxyde d'aluminium commerciale (a) et pour une même après traitement thermique à 1000°C (b).⁸⁵

II.2.2. Composition chimique

Durant le processus d'anodisation de l'aluminium, les anions issus de l'électrolyte sont pour partie incorporés dans le film anodique. Ainsi, dans le cadre d'une anodisation phosphorique comme c'est le cas pour les membranes Whatman, des anions PO_4^{3-} sont intégrés dans la membrane. Le taux de phosphore a pu être estimé par microsonde de Castaing, (Tableau 1.3) il correspond à 1,5% atomique par membrane.⁸² Des analyses thermogravimétriques menées sur ces membranes ont également permis de déterminer un taux d'hydratation faible (de l'ordre de 1,0 %).⁸² Les propriétés mécaniques de la membrane telles que la dureté, la résistance à l'usure peuvent être affectées par l'incorporation d'espèces chimiques telles que les anions issus de l'électrolyte ou l'eau.

	Oxygène	Aluminium	Phosphore
Teneur (% atomique)	$60,8 \pm 2,6$	$37,7 \pm 2,5$	$1,5 \pm 0,1$

Tableau 1.3. Pourcentage atomique des éléments constitutifs d'une membrane d'alumine commerciale Whatman.⁸²

Le spectre infrarouge (Figure 1.28) confirme également la présence de phosphates issus de l'électrolyte utilisé, attestée par les vibrations caractéristiques des liaisons P-O à

1160 cm^{-1} . La large bande entre 2800 et 3700 cm^{-1} est quant à elle associée à la présence d'eau physi ou chimi-sorbée dans les pores de la membrane.

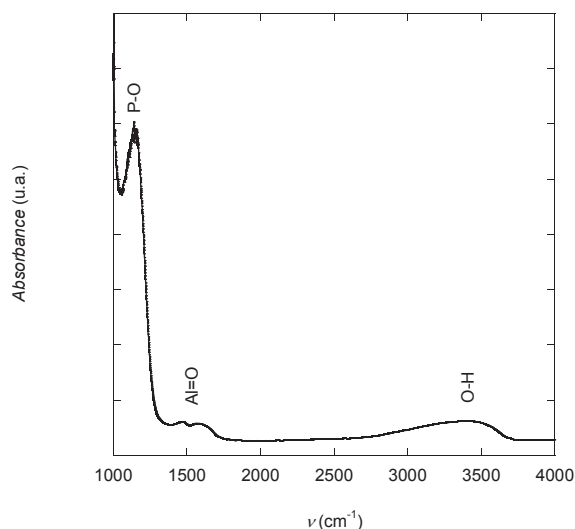


Figure 1.28. Spectre IR d'une membrane Anodisc 13 commercialisée par Whatman.

III. Fabrication de nanostructures à partir de membranes d'alumine

Dans ce paragraphe, nous présentons l'utilisation de membranes d'alumine pour la fabrication de nanostructures, qu'elles soient inorganiques, organiques ou hybrides. De nombreux exemples concernant la préparation de nanotubes ou nanofils dans des membranes d'alumine ont été reportés dans la littérature. Une grande variété de nanostructures ont été obtenues, qu'il s'agisse de nanotubes de carbone, de métaux, de semi-conducteurs, de polymères, entre autres ...⁸⁶⁻⁹¹ Les techniques les plus couramment utilisées sont le dépôt par couche atomique (ALD), le dépôt chimique ou physique en phase vapeur (CVD ou PVD), le procédé sol-gel...

Dans ce qui suit, un regard critique est porté sur les diverses techniques existantes afin d'évaluer lesquelles sont envisageables pour mettre en forme des polymères de coordination poreux.

III.1. Quelques définitions

En préambule, il est nécessaire de définir certaines notions afin de faciliter la compréhension de cette partie bibliographique.⁹²

- **Nano-objet** : objet pouvant être considéré comme entité indépendante d'une matrice et comportant au moins une dimension nanométrique. Sont concernés les agrégats, les nanofils, les nanotubes, les nano-rubans, les nano-feuillets,...
- **Nanostructure** : matériau pour lequel la structure cristalline est maîtrisée à l'échelle nanométrique, quelque soit sa dimensionnalité (Objets discrets, 1D, 2D...)
- **Nanofibre** : structure unidimensionnelle de matériau dont le diamètre est de l'ordre de 1 à 100 nm et la longueur de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cela inclut les nanofils, nanotubes, nanorubans,...
- **Nanofil** : nanofibre dont le coeur du cylindre est rempli.
- **Nanotube** : nanofibre dont le cœur du cylindre est vide.

III.2. Méthodes d'élaboration des composites puis des nanostructures

III.2.1. Nanostructures inorganiques

L'électrodéposition est la méthode la plus simple et la moins coûteuse pour la croissance de nanofils métalliques dans une matrice inorganique. Contrairement aux techniques en phase vapeur, telles que le dépôt par couche atomique (ALD) ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'électrodéposition ne nécessite pas d'équipements coûteux et des conditions particulières de vide poussé. Elle présente aussi l'avantage de ne pas être chronophage puisque la croissance de matériaux dans les membranes a lieu selon un processus de croissance rapide. A titre d'exemple, Kim *et al.* ont obtenu des nanofils d'or, de nickel et de cuivre par électrodéposition dans une membrane Whatman, avec des temps compris entre 5 et 40 min.⁹³

Un schéma général d'élaboration de nanofils par électrodéposition⁹⁴ peut être établi, indépendamment du type de matériau déposé (Figure 1.29). Tout d'abord un film mince de métal (généralement de l'argent) est évaporé sur une des faces de la matrice (1). Ce film

métallique joue le rôle d'électrode de travail. En règle générale, avant d'introduire le composé souhaité, une couche sacrificielle de métal est déposée à l'intérieur des pores (2). Cette couche sacrificielle a pour but de limiter l'extrémité du dépôt métallique et ainsi de contrôler sa forme.* Le dépôt électrochimique du/des matériau(x) est ensuite effectué de manière séquentielle (3). Enfin, les nanofils sont libérés par dissolution du film mince de métal, de la couche métallique sacrificielle (4) ainsi que de la matrice d'alumine (5).

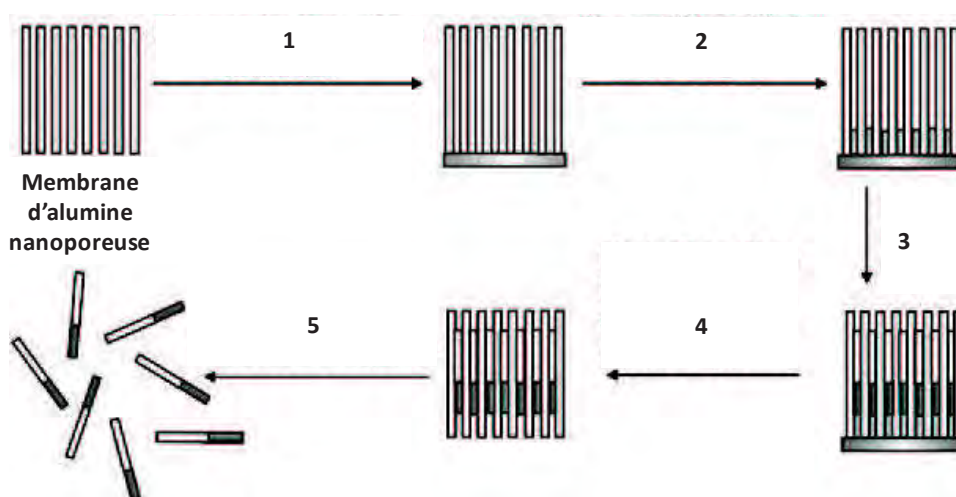


Figure 1.29. Schéma général pour la fabrication de nanostructures 1D par électrodéposition dans une membrane d'alumine.⁹⁴

Par cette technique, des nanofils métalliques (Figure 1.30) d'une grande variété (Au^{95} , Pt^{96} , Ag^{97} , Ni^{98} , Cu^{99} , Pb^{15} , Zn^{100} , Co^{101} , Sb^{102}) ont été élaborés dans des membranes d'alumine macroporeuses.

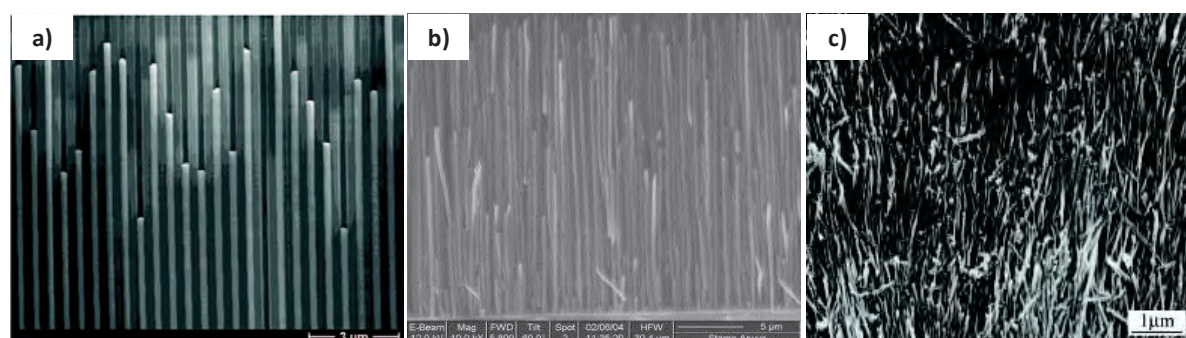


Figure 1.30. Clichés MEB de nanofils d'argent dans la matrice d'alumine (a), de nanofils de cobalt (b) et d'antimoine (c) après dissolution de l'alumine.^{97, 101, 102}

* En l'absence de dépôt métallique sacrificiel dans le fond des canaux de la membrane, des nanofils dont l'extrémité est « en forme de clou » sont observés.

L'électrodéposition a été employée pour la mise en forme de MOF sur des surfaces conductrices.^{82,103} En 2014, Dinca *et al.* ont reporté la synthèse du MOF-5 par électrodéposition. Cette méthode implique l'accumulation d'ions hydroxydes à proximité de la surface, favorisant la déprotonation du ligand carboxylate ($\text{Ar-CO}_2\text{H}$) et la formation du MOF par réaction avec les ions métalliques (M^{n+}) présents en solution (Figure 1.31).

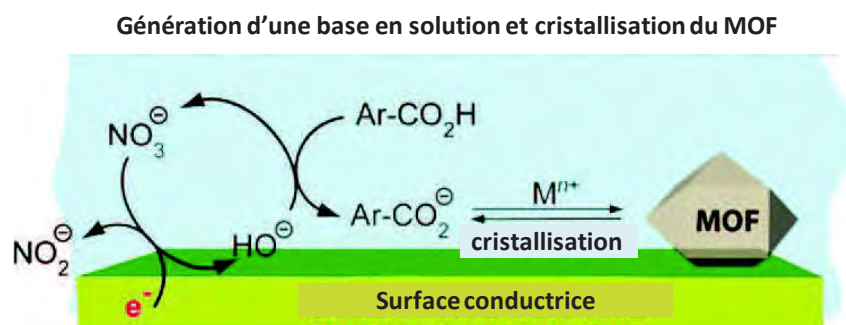


Figure 1.31. Mécanisme d'électrodéposition cathodique de MOFs sur une surface.¹⁰³

Cette technique n'est raisonnablement pas adaptée à la mise en forme de la plupart des MOFs dans des membranes d'alumine. En effet, la génération d'ions hydroxyde à proximité de la membrane engendre une augmentation locale du pH incompatible avec la stabilité chimique de la membrane. Comme nous le verrons plus loin, les seuls exemples de nanostructures hybrides obtenues par électrodéposition dans une membrane d'alumine sont celles des bleus de Prusse pour lesquels méthode de synthèse et précurseurs sont différents.

En 2005, le groupe de recherche de Rubinstein ont développé une approche alternative pour la préparation de nanotubes de nanoparticules d'or dans des membranes d'alumine. Cette approche consiste à la filtration d'une solution colloïdale (Figure 1.32) de nanoparticules d'or dans une matrice inorganique d'alumine, fonctionnalisée par un aminosilane, le (3-aminopropyl)trimethoxy silane (APMS).¹⁰⁴ Les nanoparticules s'agrègent et coalescent spontanément à température ambiante à l'intérieur de la membrane pour former des nanotubes poreux constitués d'une multicouche de nanoparticules d'or.

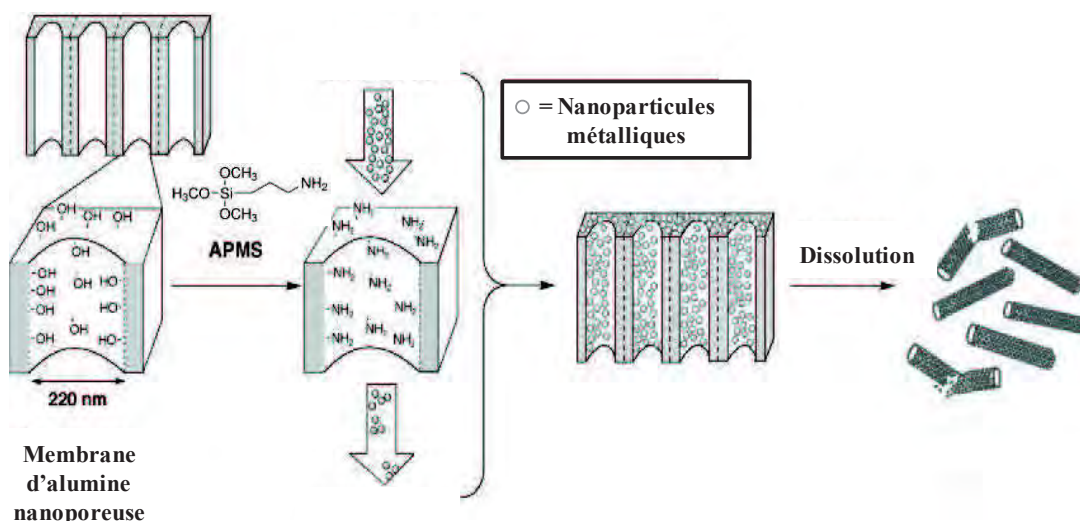


Figure 1.32. Représentation schématique de la préparation des nanotubes métalliques.¹⁰⁴

Les nanotubes sont ensuite récupérés par dissolution de la membrane (Figure 1.33). Cette méthodologie peut être étendue à la fabrication de nanotubes bimétalliques constitués de nanoparticules mixtes d'or et de palladium.

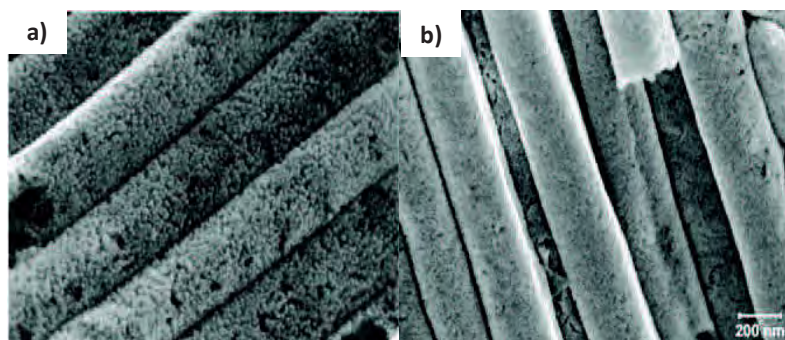


Figure 1.33. Clichés MEB pour les nanotubes Au (a) et pour les nanotubes Au-Pd (b).¹⁰⁴

Cette technique simple et peu coûteuse peut alors être envisagée dans notre cas pour l'élaboration de nanostructures de MOFs. En revanche, elle implique que le polymère de coordination à filtrer se trouve sous forme d'une suspension colloïdale stable, et que la taille des particules soit strictement inférieure à celles des pores de la matrice inorganique. De plus, une fois les particules de MOFs insérées dans la membrane, celles-ci doivent coalescer ou interagir de façon suffisamment forte pour que les nanotubes résistent en tant que tels, lors de l'élimination de la matrice.

III.2.2. Nanostructures organiques

Les nanostructures organiques n'ont suscité que très tardivement un intérêt. Cela s'explique notamment par la nature du type de liaison rentrant en jeu lors de l'élaboration de telles structures. En effet, contrairement aux nanostructures inorganiques pour lesquelles l'assemblage entre particules se fait par des liaisons ioniques ou métalliques fortes, les interactions entre les chaînes de polymères s'effectuent via des liaisons faibles de type liaison hydrogène ou de van der Waals.¹⁰⁵

Les nanostructures unidimensionnelles de polymères organiques constituent la première classe de matériaux organiques obtenus par la mise en forme dans une membrane d'alumine. Elles sont généralement synthétisées sous forme liquide,¹⁰⁶ en filtrant une solution du polymère au travers de la membrane. Les forces capillaires contraignent alors le polymère à se répartir uniformément sur les parois intérieures de la matrice. L'épaisseur des nanotubes obtenus dépend de plusieurs paramètres, l'un d'entre eux étant la concentration de la solution de polymère filtrée. Plus cette concentration est importante, plus les nanotubes obtenus auront une paroi épaisse. La limitation essentielle de cette technique réside dans le fait que le polymère filtré doit être soluble dans les solvants organiques utilisés. Martin *et al.* ont été les premiers en 1999 à élaborer des nanostructures par filtration d'une solution de polystyrène au sein de membrane (Figure 1.34).¹⁰⁷

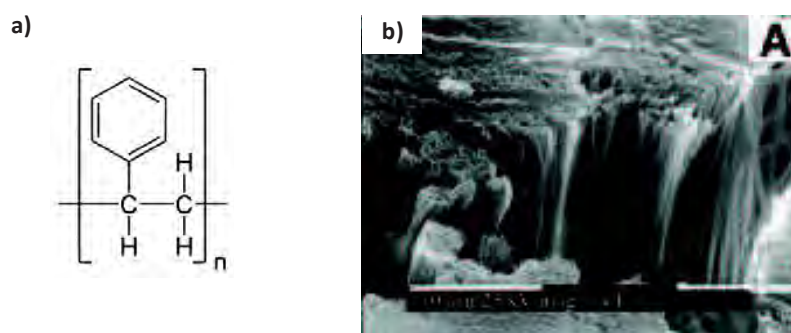


Figure 1.34. Formule du polystyrène (a) et clichés MEB des nanotubes de polystyrène (b).¹⁰⁷

Ces travaux prometteurs ont amené d'autres équipes à élaborer des nanostructures de polymères organiques. C'est ainsi que Moynihan *et al.* ont reporté la synthèse de nanotubes de polyfluorène (Figure 1.35-a) par une méthode en phase liquide originale.¹⁰⁸ Une goutte de solution de polyfluorène dans le tétrahydrofurane est déposée sur une lame de microscopie. Une membrane d'alumine est ensuite placée sur cette goutte puis recouverte par une deuxième

lame de microscopie. Une pression de 50 kPa est appliquée pendant 15h, puis après séchage, la membrane composite est récupérée et l'excès de polymère à la surface est éliminé. Les nanotubes de polyfluorène obtenus après élimination de la membrane sont représentés sur les figures 1.35-b et 1.35-c. Cette méthodologie a par la suite été reprise par d'autres équipes de recherche,^{106,109} notamment pour la préparation de nanostructures 1D d'un complexe à transition de spin.¹¹⁰

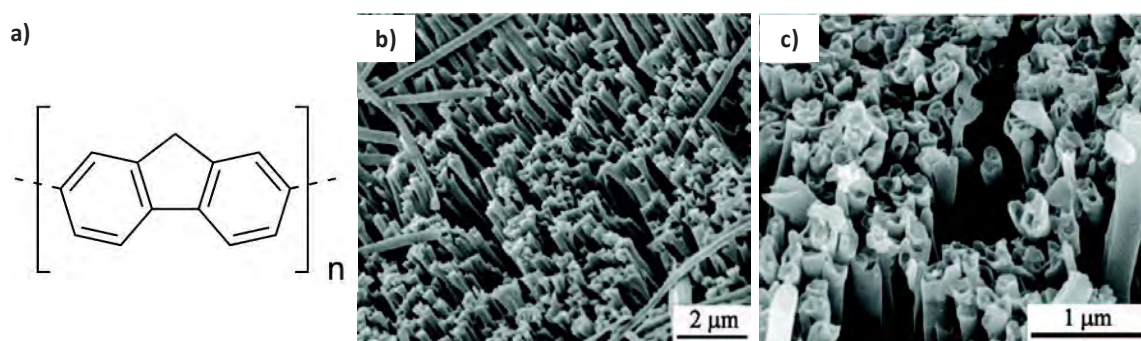


Figure 1.35. Molécule de polyfluorène utilisée (a) Clichés MEB des nanotubes de polyfluorène (b) et (c).¹⁰⁸

Enfin, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur a également été mise à profit pour l'élaboration de nanotubes de polymères. Ce procédé consiste à exposer la membrane à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent à la surface des parois des pores pour générer le dépôt désiré. C'est ainsi que Kim *et al.* ont préparé des nanotubes de poly(p-phenylene vinylene) (PPV).¹¹¹ Pour la plupart des polymères de coordination, le dépôt chimique en phase vapeur ne peut être envisagé en raison de la dégradation des molécules organiques utilisées avant même de pouvoir les faire passer en phase gazeuse.

Récemment, Liu *et al.* ont décrit l'élaboration de nanotubes de porphyrines à partir de membranes d'alumine (Figure 1.36).¹¹² La formation des nanotubes de porphyrine est due à l'établissement de liaisons faibles (interactions π , interactions Cl ... π) entre les molécules organiques elles-mêmes mais également entre les molécules organiques et la matrice inorganique au moment de l'immersion de la membrane dans la solution de molécules organiques.

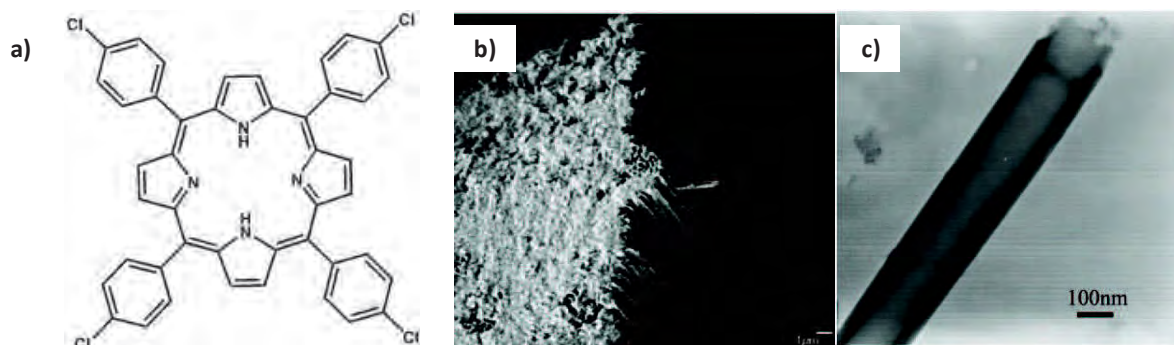


Figure 1.36. Molécule de porphyrine utilisée (a) Clichés MEB des nanotubes de porphyrine après élimination du substrat (b) et cliché MET d'un nanotube de porphyrine (c).¹¹²

De la même façon, l'établissement de liaison hydrogène entre des organogélifiants de type bis(urée) filtrés dans les canaux d'une membrane d'alumine permet l'obtention de nanostructures unidimensionnelles, une fois la membrane éliminée.¹¹³

III.2.3. Nanostructures hybrides de type métal-organique

La dernière catégorie de nanostructures pouvant être obtenues par l'intermédiaire de membrane d'alumine est celle des nanostructures hybrides. Cette dernière catégorie nous intéresse tout particulièrement car elle correspond à des nanostructures de polymères de coordination. Par le passé, les bleus de Prusse, des cyanures de fer à valence mixte, ont déjà été mis en forme dans des matrices inorganiques d'alumine. Les méthodes d'élaboration de telles nanostructures sont similaires aux techniques d'élaboration utilisées pour les nanostructures organiques (immersion ou filtration en phase liquide) ou pour les nanostructures inorganiques (électrodéposition). Ainsi, des méthodes d'immersion ont été utilisées par Johansson *et al.* pour synthétiser des nanotubes de bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dans une matrice d'alumine.¹¹⁴ Suivant une approche étape par étape, qui consiste à l'immersion d'une membrane d'alumine dans les différentes solutions de réactifs précurseurs, l'équipe a obtenu des nanotubes d'épaisseurs et de longueurs contrôlées (Figure 1.37-b).

Par ailleurs, l'électrodéposition dont le principe a déjà été détaillé en III.2.1., a été utilisée par Zhou *et al.* pour la fabrication de nanofibres de bleu de prusse^{115, 116, 117} (Figure 1.37-c).

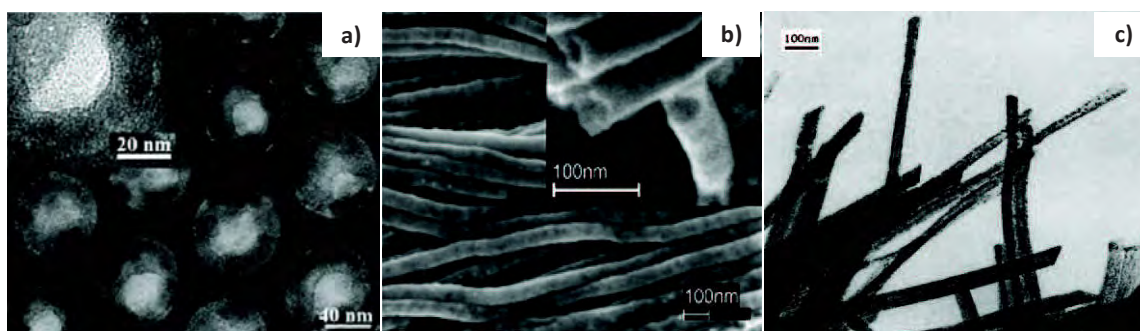


Figure 1.37. Clichés MET des nanotubes de bleu de prusse dans la membrane d'alumine (a) Clichés MEB des nanotubes de bleu de Prusse (b) obtenus par une approche séquentielle et des nanofils obtenus par électrodéposition (c).^{115, 116, 117}

Le mécanisme réactionnel entrant en jeu pour l'élaboration de telles nanostructures consiste en la réduction du ferricyanure $K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$ en ferrocyanure $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$, puis en la réaction du $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$ formé avec les ions Fe^{3+} présents en solution.

Les réactions électrochimiques rentrant en jeu sont :



Un autre exemple de polymère de coordination construit dans une membrane d'alumine est celui de Martin *et al.*¹¹⁸ Il s'agit d'un organodiphosphonate de zirconium présentant une structure lamellaire. Les nanotubes supportés sont obtenus suivant une approche étape par étape, qui consiste en l'immersion des membranes d'alumine hôtes dans des solutions de diacide phosphonique et de sel de zirconium. Des nanotubes de polymère de coordination dont la taille et la forme respectent scrupuleusement les dimensions du patron inorganique sont récupérés lors de la dissolution de ce dernier. A noter que l'épaisseur des parois des tubes est étroitement liée au nombre de cycles appliqués sur le patron.

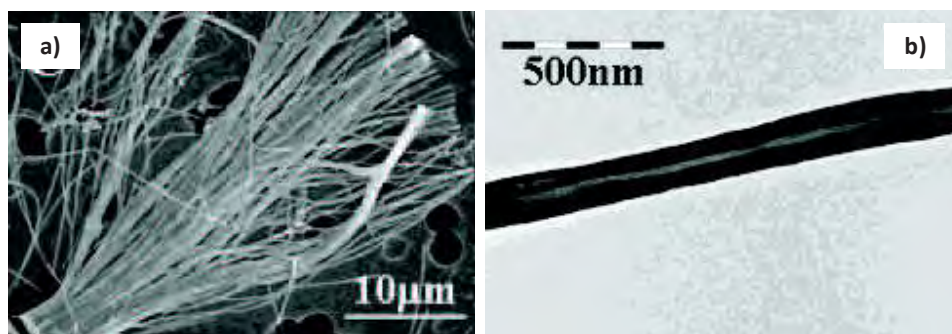


Figure 1.38. Clichés MEB des nanotubes d'organodiphosphonate de zirconium après dissolution de la matrice inorganique d'alumine (a), Cliché MET pour un nanotube (b).¹¹⁸

A ce jour, très peu d'exemples concernant des polymères de coordination mis en forme au sein de membrane d'alumine, en vue de l'obtention de nanostructures unidimensionnelles ont été rapportés dans la littérature. Cet axe de recherche constitue un des objectifs de cette thèse.

III.3. Séparation des nanostructures de la membrane

Comme nous l'avons vu précédemment, la libération des nanostructures formées implique une étape de dissolution de la matrice d'oxyde d'aluminium anodisée. Cette matrice qu'elle soit commerciale ou académique est essentiellement constituée d'alumine amorphe. L'alumine Al_2O_3 dont le domaine de stabilité est représenté dans le diagramme potentiel-pH de Pourbaix¹¹⁹ ci-dessous (Figure 1.39), est un oxyde amphotère qui va pouvoir réagir soit avec des acides, soit avec des bases.

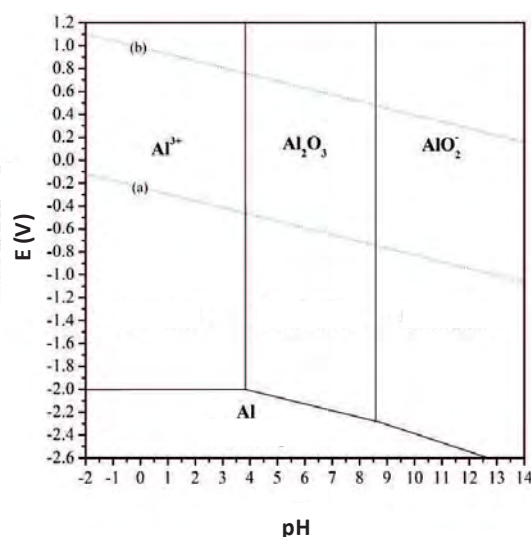
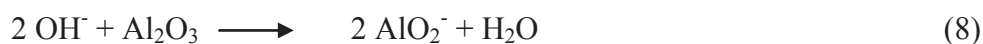


Figure 1.39. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium, en solution aqueuse à 25°C, les droites (a) et (b) correspondent au domaine de stabilité de l'eau.¹¹⁹

Les réactions rentrant en jeu pour la dissolution de l'alumine sont les suivantes :

- Dissolution en milieu alcalin ($\text{pH} > 9$) :



- Dissolution en milieu acide ($\text{pH} < 4$) :



La dissolution de la membrane se fait donc généralement soit en milieu acide (H_3PO_4 , H_2CrO_4 , HF)¹⁰⁷ soit en milieu basique (NaOH). Les paramètres tels que la température, la concentration et la nature de l'acide ou de la base conditionnent la durée de la dissolution complète de la membrane. A titre d'exemple, le temps de dissolution d'une membrane de taille de pores de 50 nm dans NaOH 3M est de 7 minutes. Pour H_3PO_4 à 10%, ou 5%, ou 3%, le temps de dissolution est respectivement de 180 min, 330 min et 360 min.¹²⁰ Le choix des conditions de dissolution de la membrane (milieu acide ou basique) est conditionné par la stabilité des nanostructures du matériau hôte vis-à-vis de ce pH.

IV. Objectifs de la thèse

Les travaux développés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans la problématique générale de la mise en forme et de la structuration de matériaux moléculaires. En particulier, ces travaux sont dédiés à l'élaboration de matériaux composites constitués d'un polymère de coordination poreux synthétisé dans les pores d'une membrane d'alumine. La membrane méso/macroporeuse joue alors le rôle de matrice pour la croissance des nanostructures. Elle constitue également une coque protectrice pour les cristaux de polymère de coordination microporeux. Dans un second temps, l'élimination de cette dernière permet l'obtention de nanostructures 1D (nanofils ou nanotubes). Ces objets ont une taille contrôlée dont les dimensions sont déterminées par celles de la matrice d'alumine utilisée. (Figure 1.40)

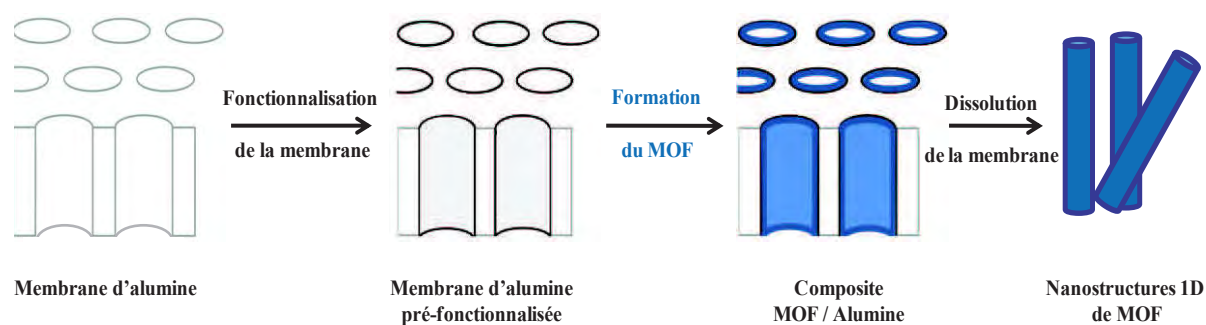


Figure 1.40. Représentation schématique présentant les objectifs de la thèse.

Les travaux antérieurs de l'équipe avaient permis de définir les conditions générales permettant une croissance efficace et sélective du polymère de coordination (HKUST-1) dans les canaux de membrane d'alumine. Dans la continuité de ces travaux, nous avons développé cette approche afin d'aboutir à des nano-fils de MOFs libérés de leur matrice. Dans le **chapitre II**, nous identifions le rôle de la fonctionnalisation de la membrane sur la

structuration du polymère de coordination poreux modèle, HKUST-1. Nous montrons que la pré-fonctionnalisation de la membrane permet de former des films tubulaires homogènes dans les canaux. Enfin, la possibilité d'étendre cette approche à la formation d'autres PCP à base de cuivre est explorée.

L'apport de la fonctionnalisation ainsi démontré, notre approche a été étendue dans le **chapitre III** à la croissance de PCP à base de zinc dans les matrices d'alumine. Notre choix a porté sur le ZIF-8 dont la stabilité est en accord avec les conditions de dissolution de la membrane. Nous montrons que la formation de ce MOF est tributaire des conditions expérimentales. Cette approche a permis l'obtention de composites présentant une charge élevée en MOF, puis de nanostructures de ZIF-8 après dissolution de la membrane.

L'expérience acquise a été exploitée dans le **chapitre IV** pour explorer la mise en forme et la structuration d'un polymère de coordination poreux à transition de spin. Le composé modèle choisi pour ce faire est le polymère de coordination de formule : $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{NiCN}\}_4]$.¹²¹

Références bibliographiques

- (1) Davis, M. E. *Nature* **2002**, 417, 813.
- (2) Cronstedt, A. *Kongl Vetenskaps Acad Handl Stockh* **1756**, 17, 120.
- (3) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, 279, 548.
- (4) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, 341, 974.
- (5) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, 378, 703.
- (6) Yaghi, O. M.; Li, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401.
- (7) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- (8) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.
- (9) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284.
- (10) Pang, M.; Cairns, A. J.; Liu, Y.; Belmabkhout, Y.; Zeng, H. C.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10234.
- (11) Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 869.
- (12) Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1196.
- (13) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 782.
- (14) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 724.
- (15) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1232.
- (16) Keskin, S.; Kızılel, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 1799.
- (17) Sanchez, C. *L'annuaire du Collège de France. Cours et travaux* **2014**, 225.
- (18) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933.
- (19) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8784.
- (20) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, 319, 939.
- (21) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
- (22) <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> (consulté le 21/03/2015).
- (23) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469.
- (24) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* **2012**, 336, 1018.
- (25) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1504.
- (26) Kim, M.; Cahill, J. F.; Su, Y. X.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 126.
- (27) Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H. H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18082.
- (28) Demessence, A.; D'Alessandro, D. M.; Foo, M. L.; Long, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 8784.
- (29) Salomon, W.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Rouschmeyer, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Yang, S.; Ruhlmann, L.; Dolbecq, A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2972.
- (30) Rosler, C.; Fischer, R. A. *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, 17, 199.
- (31) Mansion, A. *Introduction à la physique aristotélicienne*; Editions de l'Institut Supérieur, Louvain, 1946.
- (32) Li, H.; Shi, W.; Zhao, K.; Li, H.; Bing, Y.; Cheng, P. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 9200.
- (33) Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5700.
- (34) Carné-Sánchez, A.; Imaz, I.; Stylianou, K. C.; Maspoch, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5192.
- (35) Carne, A.; Carbonell, C.; Imaz, I.; Maspoch, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 291.

- (36) Sakata, Y.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Hirai, K.; Horike, N.; Takashima, Y.; Uehara, H.; Louvain, N.; Meilikhov, M.; Tsuruoka, T.; Isoda, S.; Kosaka, W.; Sakata, O.; Kitagawa, S. *Science* **2013**, 339, 193.
- (37) Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4531.
- (38) Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. *Chem. Commun.* **2008**, 3642.
- (39) Pham, M.-H.; Vuong, G.-T.; Vu, A.-T.; Do, T.-O. *Langmuir* **2011**, 27, 15261.
- (40) Nune, S. K.; Thallapally, P. K.; Dohnalkova, A.; Wang, C.; Liu, J.; Exarhos, G. J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4878.
- (41) Marquez, A. G.; Demessence, A.; Platero-Prats, A. E.; Heurtaux, D.; Horcajada, P.; Serre, C.; Chang, J. S.; Ferey, G.; de la Pena-O'Shea, V. A.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5165.
- (42) Aguado, S.; Canivet, J.; Farrusseng, D. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7999.
- (43) Sorribas, S.; Zornoza, B.; Tellez, C.; Coronas, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9388.
- (44) Ahmed, A.; Forster, M.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Myers, P.; Zhang, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3276.
- (45) Ameloot, R.; Vermoortele, F.; Vanhove, W.; Roeffaers, M. B. J.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 382.
- (46) Carné-Sánchez, A.; Imaz, I.; Cano-Sarabia, M.; MasPOCH, D. *Nat. Chem.* **2013**, 5, 203.
- (47) Carne-Sanchez, A.; Stylianou, K. C.; Carbonell, C.; Naderi, M.; Imaz, I.; MasPOCH, D. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 869.
- (48) Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C. D. S.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Rocha, J.; Carlos, L. D. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2824.
- (49) Zacher, D.; Shekhah, O.; Woll, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1418.
- (50) Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R. A.; Woll, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1081.
- (51) Biemmi, E.; Scherb, C.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8054.
- (52) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Woll, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15118.
- (53) Shekhah, O.; Hirai, K.; Wang, H.; Uehara, H.; Kondo, M.; Diring, S.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Sakata, O.; Kitagawa, S.; Furukawa, S.; Woll, C. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4954.
- (54) Cobo, S.; Molnár, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5786.
- (55) Allendorf, M. D.; Houk, R. J. T.; Andruszkiewicz, L.; Talin, A. A.; Pikarsky, J.; Choudhury, A.; Gall, K. A.; Hesketh, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14404.
- (56) Perez, E. V.; Balkus, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. *J. Membr. Sci.* **2009**, 328, 165.
- (57) Qiu, S. L.; Xue, M.; Zhu, G. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6116.
- (58) Guo, H.; Zhu, G.; Hewitt, I. J.; Qiu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1646.
- (59) Nan, J.; Dong, X.; Wang, W.; Jin, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 155, 90.
- (60) Hu, Y.; Dong, X.; Nan, J.; Jin, W.; Ren, X.; Xu, N.; Lee, Y. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 737.
- (61) Ben, T.; Lu, C.; Pei, C.; Xu, S.; Qiu, S. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10250.
- (62) Cao, S.; Gody, G.; Zhao, W.; Perrier, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Zhao, D.; Cheetham, A. K. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 3573.
- (63) Qiu, L.-G.; Xu, T.; Li, Z.-Q.; Wang, W.; Wu, Y.; Jiang, X.; Tian, X.-Y.; Zhang, L.-D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9487.
- (64) Zhao, Y.; Zhang, J.; Han, B.; Song, J.; Li, J.; Wang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 636.
- (65) Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S. *Nature Mater.* **2012**, 11, 717.
- (66) Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L.; An, H.; Lin, W.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9024.
- (67) Taylor, K. M. L.; Jin, A.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7722.
- (68) Taylor, K. M. L.; Rieter, W. J.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14358.
- (69) Liu, N.; Yao, Y.; Cha, J.; McDowell, M.; Han, Y.; Cui, Y. *Nano Res.* **2012**, 5, 109.
- (70) Li, S.; Zhang, W.; Zhu, Y.; Zhao, Q.; Huo, F. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1017.
- (71) Pachfule, P.; Balan, B. K.; Kurungot, S.; Banerjee, R. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2009.
- (72) Zhang, Y.; Gao, Q.; Lin, Z.; Zhang, T.; Xu, J.; Tan, Y.; Tian, W.; Jiang, L. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4947.

- (73) He, M.; Yao, J.; Low, Z.-X.; Yu, D.; Feng, Y.; Wang, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7634.
- (74) Maksoud, M.; Roques, N.; Brandes, S.; Arurault, L.; Sutter, J.-P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3688.
- (75) Jackson, E. A.; Hillmyer, M. A. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548.
- (76) Fleischer, R.; Price, P.; Walker, R. *Sci. Amer.* **1969**, 220, 30.
- (77) Starosta, W.; Sartowska, B.; Lyczko, K.; Maurin, J.; Pawlukoje, A.; Walis, L.; Buczkowski, M. *Nukleonika* **2012**, *57*, 581.
- (78) Carbonell, C.; Imaz, I.; Maspoch, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2144.
- (79) Safrany, J. S. *Techniques de l'Ingénieur* **2001**, 28, M1630.
- (80) Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6023.
- (81) Furneaux, R. C.; Rigby, W. R.; Davidson, A. P. *Nature* **1989**, 337, 147.
- (82) Ciambelli, P.; Arurault, L.; Sarno, M.; Fontorbes, S.; Leone, C.; Datas, L.; Sannino, D.; Lenormand, P.; Du Plouy, S. L. *Nanotechnology* **2011**, 22.
- (83) Borca-Tasciuc, D. A.; Chen, G. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 8.
- (84) Brown, I. W. M.; Bowden, M. E.; Kemmitt, T.; MacKenzie, K. J. D. *Curr. Appl Phys.* **2006**, *6*, 557.
- (85) Sarno, M.; Tamburrano, A.; Arurault, L.; Fontorbes, S.; Pantani, R.; Datas, L.; Ciambelli, P.; Sarto, M. S. *Carbon* **2013**, *55*, 10.
- (86) Yang, H.-H.; Zhang, S.-Q.; Yang, W.; Chen, X.-L.; Zhuang, Z.-X.; Xu, J.-G.; Wang, X.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4054.
- (87) Cheng, L. F.; Zhang, X. T.; Liu, B.; Wang, H. Z.; Li, Y. C.; Huang, Y. B.; Du, Z. L. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1341.
- (88) Johansson, A.; Widenkvist, E.; Lu, J.; Boman, M.; Jansson, U. *Nano letters* **2005**, *5*, 1603.
- (89) Li, X.; Cheng, F.; Guo, B.; Chen, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14017.
- (90) Liang, Y.; Zhai, L.; Zhao, X.; Xu, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7120.
- (91) Zhu, W.; Wang, W.; Xu, H.; Shi, J. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *99*, 127.
- (92) <http://www.cnrs.fr/> (consulté le 18/03/2015).
- (93) Kim, M. R.; Lee, D. K.; Jang, D.-J. *J. Nanomater.* **2010**, 2010, 7.
- (94) Hurst, S. J.; Payne, E. K.; Qin, L.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2672.
- (95) Wang, Z.; Su, Y. K.; Li, H. L. *Appl Phys A* **2002**, *74*, 563.
- (96) Su, Y.-K.; Qin, D.-H.; Zhang, H.-L.; Li, H.; Li, H.-L. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 406.
- (97) Choi, J.; Sauer, G.; Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 776.
- (98) Nielsch, K.; Müller, F.; Li, A. P.; Gösele, U. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 582.
- (99) de Menten de Horne, F.; Piraux, L.; Michotte, S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 152510.
- (100) Wang, J.-G.; Tian, M.-L.; Kumar, N.; Mallouk, T. E. *Nano letters* **2005**, *5*, 1247.
- (101) Chaure, N. B.; Stamenov, P.; Rhen, F. M. F.; Coey, J. M. D. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290–291, Part 2*, 1210.
- (102) Zhang, Y.; Li, G.; Wu, Y.; Zhang, B.; Song, W.; Zhang, L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1227.
- (103) Li, M.; Dinca, M. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 107.
- (104) Sehayek, T.; Lahav, M.; Popovitz-Biro, R.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3743.
- (105) Al-Kaysi, R. O.; Ghaddar, T. H.; Guirado, G. *J. Nanomater.* **2009**, 2009, 14.
- (106) Schlitt, S.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3228.
- (107) Cepak, V. M.; Martin, C. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1363.
- (108) Moynihan, S.; Iacopino, D.; O'Carroll, D.; Lovera, P.; Redmond, G. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 996.
- (109) Bordo, K.; Schiek, M.; Rubahn, H.-G. *Appl Phys A* **2014**, *114*, 1067.
- (110) Martinho, P. N.; Lemma, T.; Gildea, B.; Picardi, G.; Müller-Bunz, H.; Forster, R. J.; Keyes, T. E.; Redmond, G.; Morgan, G. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11995.
- (111) Kim, K.; Jin, J.-I. *Nano letters* **2001**, *1*, 631.
- (112) Liu, Q.; Zhu, J.; Sun, T.; Zhou, H.; Shao, Q.; Li, G.; Liu, X.; Yin, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2765.
- (113) Lai, T.-L.; Canevet, D.; Almohamed, Y.; Mevellec, J.-Y.; Barille, R.; Avarvari, N.; Salle, M. *New J. Chem.* **2014**, 38, 4448.
- (114) Johansson, A.; Widenkvist, E.; Lu, J.; Boman, M.; Jansson, U. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1603.
- (115) Zhou, P.; Xue, D.; Luo, H.; Chen, X. *Nano letters* **2002**, *2*, 845.

- (116) Zhou, P. H.; Xue, D. S. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 610.
- (117) Luo, H.; Chen, X.; Zhou, P.; Shi, H.; Xue, D. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, C567.
- (118) Hou, S.; Harrell, C. C.; Trofin, L.; Kohli, P.; Martin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5674.
- (119) Pourbaix, M.; de Zoubov, N.; Van Muylder, J. *Atlas d'équilibres électrochimiques*; Gauthier-Villars Paris 1963; Vol. 1.
- (120) Hu, G.; Zhang, H.; Di, W.; Zhao, T. *Appl. Phys. Res.* **2009**, 1, p78.
- (121) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838.

Chapitre II

Chapitre II

Croissance de polymères de coordination microporeux à base de cuivre (II) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées

I.	Construction de PCP à base de cuivre sur des surfaces fonctionnalisées : portrait robot des molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces	59
II.	Fonctionnalisation des membranes	60
II.1.	Généralités sur les alcoxysilanes	60
II.2.	Greffage à l'APTES	61
II.2.1.	Protocole de greffage	61
II.2.2.	Mécanisme de greffage	62
II.2.3.	Mise en évidence du greffage	62
II.2.3.a.	Infrarouge et RMN du silicium	62
II.2.3.b.	Analyse élémentaire du carbone	65
II.2.3.c.	Analyse thermogravimétrique	66
II.2.3.d.	Analyses morphologiques de la membrane	67
III.	Croissance du polymère de coordination microporeux HKUST-1	68
III.1.	Caractéristiques de HKUST-1	68
III.2.	Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux	69
III.2.1.	Influence de la teneur en eau dans le solvant	70
III.2.2.	Influence de la fonctionnalisation	71
III.2.3.	Influence du nombre de cycles	75
III.2.4.	Influence de la concentration en réactifs	79
IV.	Extension de l'approche à la croissance des polymères de coordination microporeux CuBDC, CuBPDC, CuBPDC(NO₂)₂	82
IV.1.	CuBDC et CuBPDC	82
IV.2.	CuBPDC(NO ₂) ₂	89

V.	Dissolution de la membrane	92
	V.1. Dissolution de la membrane en milieu basique	93
	V.2. Dissolution de la membrane en milieu acide	95
VI.	Conclusions	96
	Références bibliographiques	99

Chapitre II

Croissance de polymères de coordination microporeux à base de cuivre (II) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées

Les travaux antérieurs réalisés par l'équipe ont montré qu'il était possible d'obtenir des composites HKUST-1/membrane grâce à la filtration alternative de solutions de réactifs au travers des membranes d'alumine. Dans ces composites, des cristaux de HKUST-1 avoisinant le diamètre des pores de la membrane (≈ 200 nm) sont obtenus, et une charge massique en PCP comprise entre 3 et 5 % est atteinte.¹ Dans la continuité de ces travaux, nous avons étudié l'influence de la fonctionnalisation des canaux de la membrane sur la croissance du PCP HKUST-1. D'autres polymères de coordination tels que CuBDC, CuBPDC et CuBPDC(NO₂)₂ ont également été considérés. Enfin, les conditions expérimentales permettant de dissoudre les membranes ont été explorées dans le cas des composites HKUST-1/membrane.

I. Construction de PCP à base de cuivre sur des surfaces fonctionnalisées : portrait robot des molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces

De nombreux exemples de la littérature récente montrent que des revêtements homogènes de polymères de coordination à base de cuivre (II), peuvent être construits sur des substrats fonctionnalisés par l'intermédiaire de SAMs (de l'anglais : *Self-Assembled Monolayers*, pour monocouches auto-assemblées) ou de molécules organiques.²⁻⁴ Les molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces sont constituées de trois parties, schématisées sur la figure 2.1.

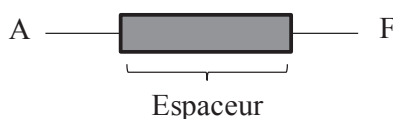


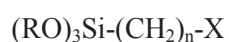
Figure 2.1. Représentation schématique de la structure des molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces.

Dans ces molécules, (A) représente le groupement d'accroche à la surface. Ce groupement d'accroche (A) est connecté à une chaîne alkyle ou aromatique plus ou moins longue (espaceur). L'espaceur est porteur d'un groupement fonctionnel terminal (F) jouant le rôle d'interface entre le substrat et le polymère de coordination. Les choix du groupement d'accroche à la surface et du groupement fonctionnel terminal sont orientés en fonction du substrat utilisé, et du ligand organique et/ou du métal constitutifs du polymère de coordination. Ainsi, les polymères de coordination sont généralement construits sur des SAMs à terminaison acide carboxylique⁵ (- COOH), hydroxyle⁶ (- OH), amine^{7,8} (- NH₂), pyridine,⁵ méthyle⁶ (- CH₃) ou chloro (- Cl). Le groupement d'accroche (A) va dépendre de la nature du substrat à greffer. Les thiols (S-R) ou les disulfures (S-S) sont généralement utilisés sur des substrats nobles tels que l'or, en raison de la forte affinité du soufre pour ce métal.⁹ De plus, l'or peut être également évaporé facilement par CVD sur des substrats variés. Les acides phosphoniques¹⁰ ou les alcoxysilanes et les chlorosilanes¹¹ sont utilisés pour des surfaces à base d'oxydes. Ils se lient chimiquement à la surface du substrat par des liaisons fortes et covalentes de type Al – O – P ou Al – O – Si, respectivement.¹² Dans la suite de ce chapitre, la fonctionnalisation des membranes d'alumine par un alcoxysilane est étudiée.

II. Fonctionnalisation des membranes

II.1. Généralités sur les alcoxysilanes

La structure chimique des agents de couplage de type alcoxysilane est du type :



où – OR est un groupement hydrolysable, tel que méthoxy, éthoxy, acétoxy et – X est un groupement organique porteur d'une fonction amine, thiol, ou époxy.¹³

Dans le cadre de ces travaux, c'est l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) qui a été utilisé. Cet organosilane possède trois groupements éthoxy hydrolysables et une chaîne carbonée à trois carbones porteuse d'une fonction amine. (Figure 2.2)

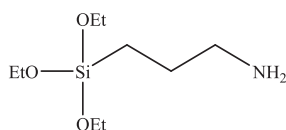


Figure 2.2. Formule chimique du (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES).

Cet alcoxysilane commercial peut se comporter comme un ligand auxiliaire des ions cuivre (II) de HKUST-1 via son groupement amine. En outre, il présente l'avantage d'être compatible avec d'autres MOFs que ceux à base de cuivre. De plus, l'accès à des groupements de surface – COOH est possible via une étape de post-fonctionnalisation avec de l'anhydride succinique, par exemple.¹⁴

II.2. Greffage à l'APTES

II.2.1. Protocole de greffage

La fonctionnalisation des membranes par l'APTES a été effectuée selon un processus en plusieurs étapes adapté des travaux de Martin *et al.*¹⁵ Les membranes correspondantes sont notées par la suite : membrane – NH₂.

La figure 2.3 résume le procédé expérimental de greffage. La membrane est initialement traitée par filtration d'une solution de « greffage » contenant l'organosilane et une solution tampon acétate (50 mM) dans l'éthanol absolu. Cette étape d'une durée de 1h30 est suivie par un rinçage de la membrane, toujours par filtration d'une solution d'éthanol absolu. Enfin, un traitement thermique est nécessaire. Pour cela, la membrane est placée dans l'étuve à 150°C pendant 1h.

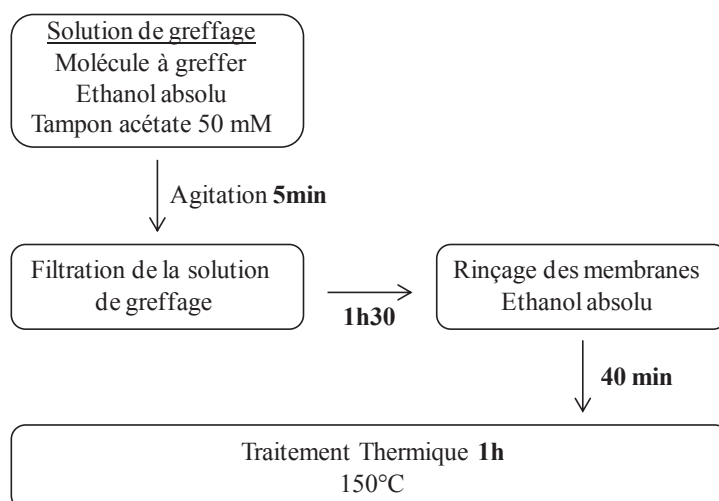


Figure 2.3. Schéma récapitulatif de la fonctionnalisation des membranes d'alumine par l'APTES.

II.2.2. Mécanisme de greffage

Les organosilanes contenant trois groupements réactifs de type méthoxy ou éthoxy peuvent réagir avec des groupements hydroxyles de surface de la plupart des substrats inorganiques.¹⁶ Les groupements éthoxy de l'APTES s'hydrolysent en silanols grâce à l'ajout de tampon acétate et/ou grâce à l'eau chimisorbée à la surface de la membrane. Les silanols ainsi formés réagissent avec les groupements hydroxyles de surface de l'alumine pour former des liaisons métaloxanes $M - O - Si$, mais aussi entre eux pour former des liaisons siloxanes $Si - O - Si$ (Figures 2.4-a et 2.4-b)

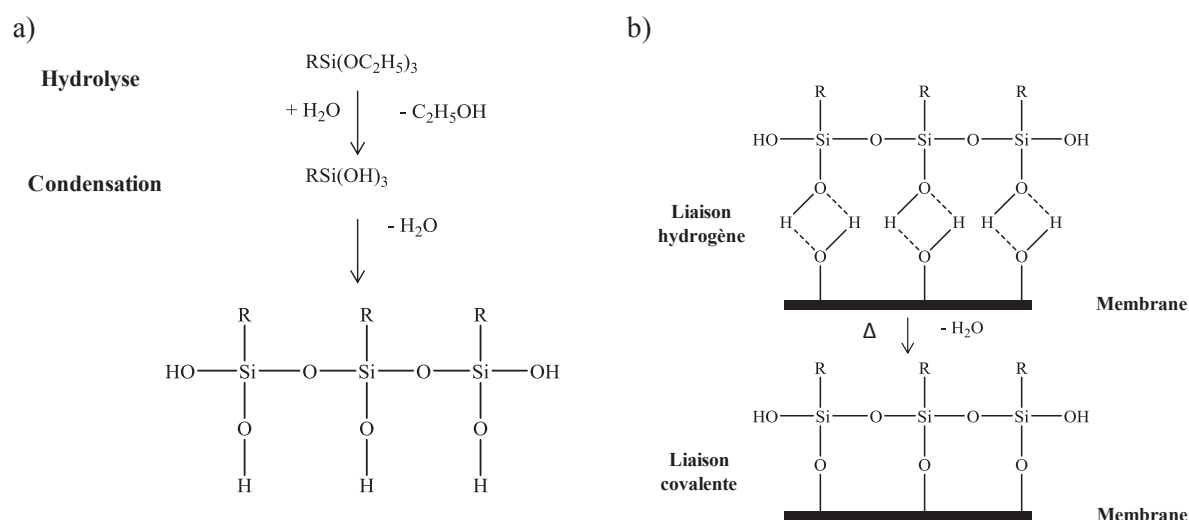


Figure 2.4. Hydrolyse/condensation des alcoxy-silanes et greffage de l'APTES à la surface de la membrane, (avec $R = (CH_2)_3-NH_2$).

Un traitement thermique final est nécessaire afin de greffer de manière covalente l'organosilane à la surface par élimination de molécules d'eau.

II.2.3. Mise en évidence du greffage

II.2.3.a. Infrarouge et RMN du silicium

La spectroscopie infrarouge et la RMN en phase solide du silicium ont été utilisées afin de mettre en évidence la fonctionnalisation de la membrane. Les spectres infrarouge de la membrane d'alumine et de la membrane d'alumine fonctionnalisée par l'APTES sont présentés sur la figure 2.5. La position et l'attribution des principales bandes caractéristiques des membranes fonctionnalisées sont reportées dans le tableau 2.1. Comme mentionné dans le

chapitre bibliographique, la membrane d'alumine (spectres a) présente des bandes relatives à l'électrolyte utilisé lors de la préparation de celle-ci. Ainsi, les membranes d'alumine commercialisées par Whatman (qui sont préparées par anodisation dans l'acide phosphorique) présentent une bande (P-O) de forte intensité à 1160 cm^{-1} .

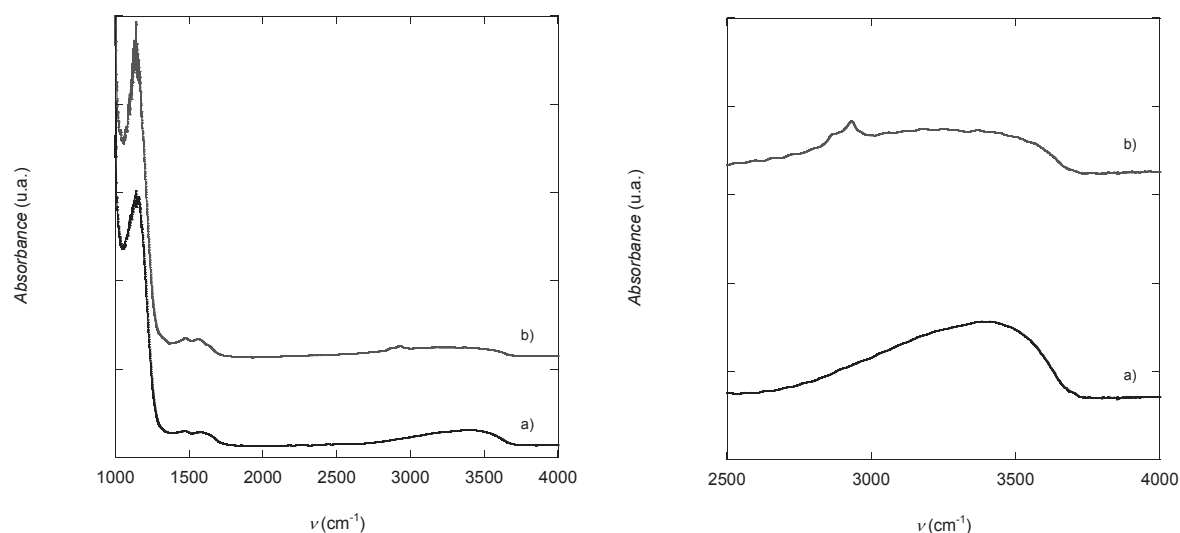


Figure 2.5. Spectres infrarouge de la membrane d'alumine (a) et de la membrane d'alumine fonctionnalisée : membrane – NH_2 (b).

Position (cm^{-1})	Attribution	Position (cm^{-1})	Attribution
2800-3700	Al - OH + N - H	1558, 1475	Al = O
2929, 2866	-CH ₂	1160	P - O

Tableau 2.1. Position et attribution des bandes de vibration des membranes – NH_2 .

Les spectres infrarouges de la membrane initiale et de la membrane greffée présentent peu de différences. La bande caractéristique de l'eau physi/chimisorbée ($2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) est présente dans les deux cas. En revanche, l'intensité de cette bande semble être moindre dans le cas de la membrane fonctionnalisée. Cela est vraisemblablement dû au remplacement des molécules d'eau de surface par les molécules greffées lors de la réaction de l'organosilane. Une analyse plus fine de la région $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Figure 2.5, droite) montre l'apparition de deux nouvelles bandes à 2929 et 2866 cm^{-1} dans le cas des membranes fonctionnalisées. Ces bandes sont caractéristiques des vibrations asymétriques et symétriques des groupements – CH_2 – de l'APTES. L'infrarouge ne permet pas de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques des liaisons Al-O-Si, dans le cas présent. Ces bandes apparaissent

habituellement aux alentours de 800 cm^{-1} , mais la membrane est opaque aux IR en deçà de 1000 cm^{-1} .

Les membranes d'alumine fonctionnalisées ont également été caractérisées par RMN en phase solide. Cette méthode permet notamment de mettre en évidence la connectivité des atomes de silicium dans la couche d'organosilane greffée. La réaction de la surface de la membrane d'alumine avec un groupement fonctionnel trialcoxysilane peut aboutir à trois modes de greffage. Les modes T_1 , T_2 et T_3 sont le résultat de la réaction d'un, de deux ou de trois groupements alcoxy de la même molécule de silane avec la surface d'alumine (Tableau 2.2.)

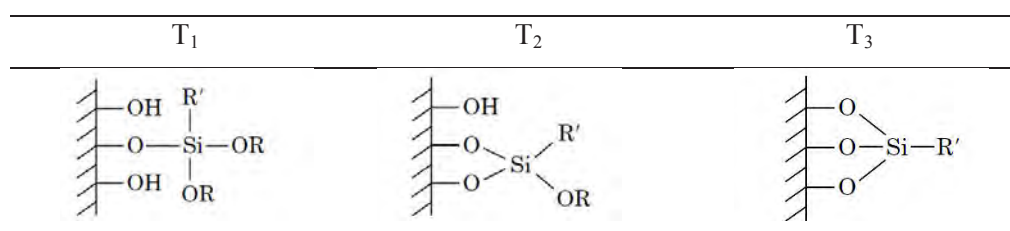


Tableau 2.2. Déplacements chimiques et attribution des modes pour une membrane – NH_2 .

Le spectre RMN MAS* du silicium ainsi que le tableau des attributions des signaux sont donnés sur la figure 2.6 et dans le tableau 2.3 respectivement.

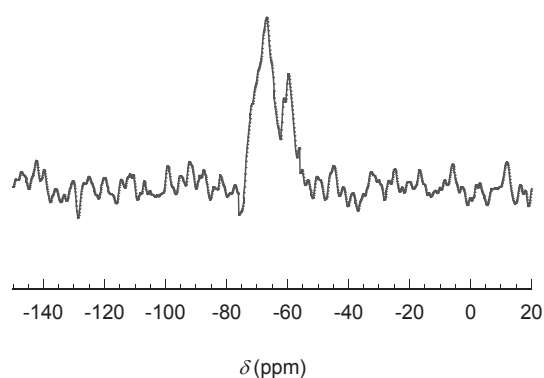


Figure 2.6. Spectre RMN MAS du ^{29}Si du solide enregistré pour une membrane – NH_2

Dans le cas présent, le spectre RMN MAS ^{29}Si montre la présence de deux pics à -60 et -66 ppm attribuables aux modes de greffage T_2 et T_3 respectivement (Tableau 2.3).¹⁷ Le

* MAS (de l'anglais : *Magic Angle Spinning*) signifie que les mesures de RMN en phase solide ont été réalisées avec une vitesse de rotation de 8KHz à l'angle magique (angle de 54.7° par rapport au champ magnétique statique).

mode T₃ (estimé à 73 % par déconvolution des signaux) est le mode de greffage privilégié lors de la fonctionnalisation des membranes d'alumine.

Mode	δ (ppm)	%
T ₂	-60	27
T ₃	-66	73

Tableau 2.3. Déplacements chimiques et attribution des modes pour une membrane – NH₂

II.2.3.b. Analyse élémentaire du carbone

Les résultats des analyses élémentaires du carbone des membranes – NH₂ sont montrés dans le tableau 2.4.

Echantillon	C %	C % ^[a, b] corrigé	Γ (mol.g ⁻¹ alumine)	α (molécules.nm ⁻²)
Membrane	0,21	-	-	-
Membrane – NH ₂	0,35	0,14	3,8.10 ⁻⁵	3,3

Tableau 2.4. Résultats des analyses élémentaires et valeurs du taux de greffage des membranes fonctionnalisées par l'APTES. [a] valeurs moyennes. [b] Valeur corrigée obtenue en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour une membrane commerciale à celui trouvé pour une membrane – NH₂.

En raison de la trop faible quantité d'organosilane greffé, le taux d'hydrogène et d'azote ne sont pas détectables par analyse élémentaire. En revanche, le taux de carbone nous permet d'évaluer le taux de greffage de la membrane par l'organosilane, c'est-à-dire le nombre de molécules d'APTES greffées par nm² de membrane. Un taux de greffage de 3,3 molécules d'APTES.nm⁻² est calculé à partir de l'équation 1, dans laquelle N_A est le nombre d'Avogadro, S_{BET} est la surface BET de la membrane d'alumine poreuse (S_{BET} = 7 m².g⁻¹) et Γ est la charge molaire de l'organosilane par gramme d'alumine (déterminée dans le cas présent par analyse élémentaire du carbone).¹⁸

$$\alpha = \frac{\Gamma \cdot N_A}{S_{BET}} \times 10^{-18} \quad \text{molécules.nm}^{-2} \quad (1)$$

II.2.3.c. Analyse thermogravimétrique

Le taux de molécules greffées a aussi été évalué par analyse thermogravimétrique. La figure 2.7 montre les pertes de masse respectives en fonction de la température de la membrane d'alumine avant (a) et après fonctionnalisation par l'APTES (b). La perte de masse totale de 0,4 % constatée entre la température ambiante et 900 °C pour la membrane d'alumine est relativement faible et peut être attribuée au départ de molécules d'eau adsorbée à la surface de la membrane. Plus précisément, l'eau physisorbée est évacuée de la membrane jusqu'à 200°C, au-delà la perte de masse est progressive et imputable à de l'eau chimisorbée. La courbe (b) relative à la membrane d'alumine fonctionnalisée montre une perte de masse totale plus importante (c.-à-d., 0,8 %) entre la température ambiante et 900°C. Comme précédemment jusqu'à 200°C, la première perte de masse correspond à de l'eau adsorbée sur la membrane. Une perte de masse de plus de 0,4% est ensuite observée entre 250 et 500°C, qui correspond vraisemblablement à la dégradation de la partie organique de la molécule greffée ($-(CH_2)_3-NH_2$). Autrement dit, cette perte de masse additionnelle est essentiellement due à la modification de la membrane par l'organosilane lors du greffage.

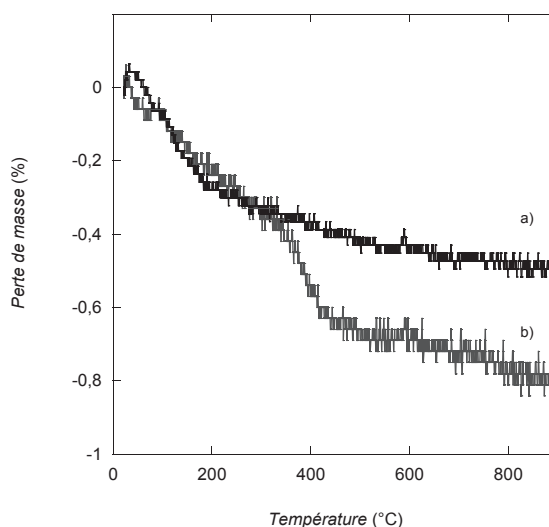


Figure 2.7. Perte de masse mesurée par ATG en fonction de la température pour la membrane d'alumine seule (a), et pour la membrane - NH_2 (b)

De la même façon qu'en analyse élémentaire, il est possible de calculer le taux de greffage de l'organosilane sur la membrane d'alumine. En appliquant l'équation (1), un taux de greffage de 4,4 molécules d'APTES.nm⁻² est obtenu pour une charge molaire Γ de $6,9 \cdot 10^{-5}$ mol.g⁻¹ alumine. Cette valeur reste en bon accord avec la valeur déterminée par analyse

élémentaire du carbone. A titre de comparaison, la densité de surface de l'APTES sur des silices mésoporeuses est de l'ordre de $1,31 \text{ molécules.nm}^{-2}$.¹⁹

II.2.3.d. Analyses morphologiques de la membrane

La microstructure de la membrane a été vérifiée à l'issue de l'étape de fonctionnalisation par l'APTES. La figure 2.8 représente les faces A et B de la membrane avant (haut) et après (bas) fonctionnalisation de celle-ci. Aucune différence significative concernant la taille ou la forme des pores n'est observée à l'issue de la fonctionnalisation.

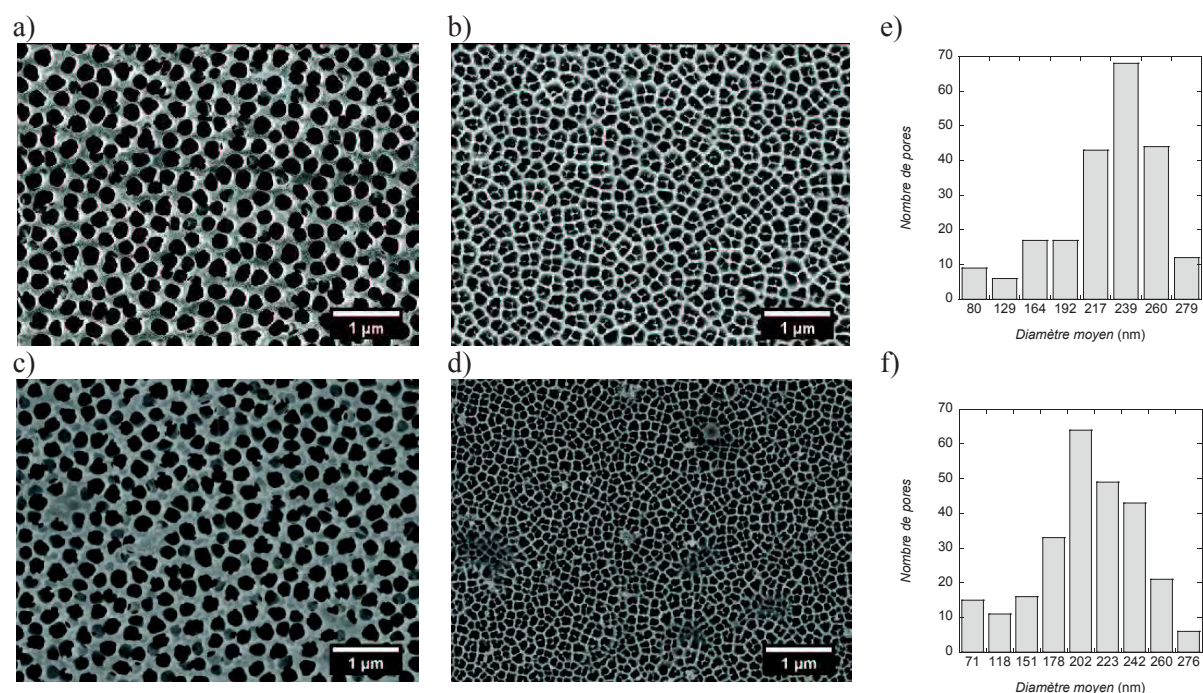


Figure 2.8. Faces A (a) et B (b) des membranes commerciales d'alumine et faces A (c) et B (d) des membranes d'alumine commerciales fonctionnalisées par l'APTES

Une analyse d'images de microscopie électronique à balayage grâce au logiciel Image J²⁰ permet d'évaluer la taille de pores en assimilant ceux-ci à des disques (Fig. 2.8-e et 2.8-f). Dans notre cas, ce logiciel s'avère être un outil précieux afin d'évaluer un éventuel rétrécissement ou colmatage de pores. Sur les 260 pores analysés, le diamètre moyen des pores de la face A est de 236 nm pour les membranes avant greffage. Pour les membranes fonctionnalisées à l'APTES, le diamètre moyen des pores est de 219 nm. Ces informations quantitatives attestent que la fonctionnalisation ne modifie pas la morphologie ni le diamètre moyen des pores de la membrane.

III. Croissance du polymère de coordination microporeux HKUST-1

III.1. Caractéristiques de HKUST-1

HKUST-1 ou $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (avec $\text{BTC} = 1,3,5\text{-benzène tricarboxylate}$), est l'un des MOFs les plus célèbres. Découvert par Chui et al. en 1999²¹, et commercialisé par la compagnie allemande BASF sous le nom de BasoliteTM C300, il possède des propriétés uniques dans le stockage, la séparation de molécules gazeuses et la catalyse.²¹⁻²⁶

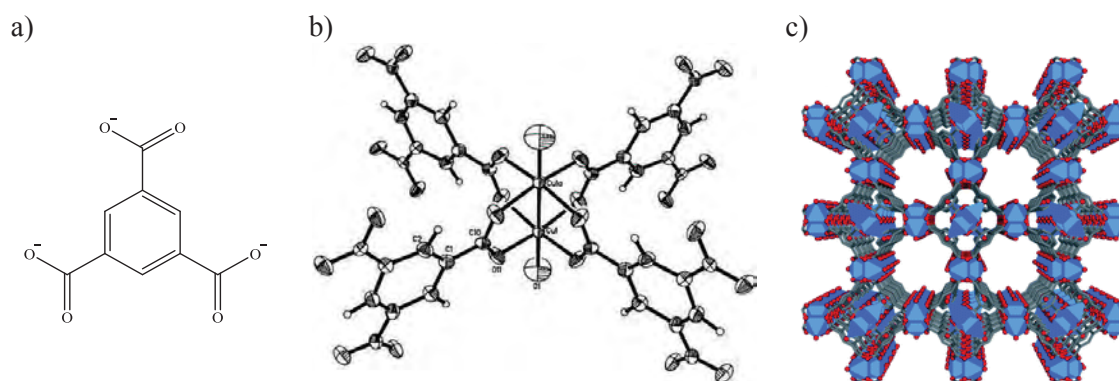


Figure 2.9. Ligand BTC^{3-} , espaceur organique utilisée dans le polymère de coordination poreux HKUST-1 (a), motif « roue à aube » résultant de l'association de deux ions Cu(II) avec quatre ligands BTC^{3-} (la sphère de coordination de chaque Cu(II) est complétée par une molécule de H_2O) (b) et structure de HKUST-1 (c).²¹

HKUST-1 est un polymère de coordination poreux de formule chimique $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]_n$. Il est construit à partir de dimères d'ions cuivre (II) de type « roue à aube » reliés à quatre ligands 1,3,5-benzène tricarboxylate (BTC^{3-}) (Figure 2.9-a et 2.9-b). Réciproquement, chaque BTC^{3-} connecte trois dimères différents pour donner un réseau tridimensionnel caractérisé par des canaux circulaires de 1,2 nm de diamètre (Figure 2.9-c). La porosité accessible est de l'ordre de 40%. Selon le site de BASF, les surfaces spécifiques de ce matériau sont comprises entre 1500 et 2100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon les conditions d'activation.²⁷

Le fait que ce matériau soit cristallin et la présence de groupements carboxylates dans son réseau, font que des études de spectroscopies infrarouge et/ou Raman ainsi que la diffraction des rayons X pourront être mises en œuvre pour mettre en évidence sa formation au sein des membranes inorganiques amorphes. Des études de microscopie électronique à

balayage permettront de localiser les cristaux et/ou le revêtement de polymère de coordination formé au niveau de la membrane d'alumine.

III.2. Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux

La synthèse étape par étape dynamique utilisée dans le cadre de ce travail implique la filtration alternative de solutions d'acétate de cuivre puis de solutions du ligand organique H₃-BTC au sein de la membrane.^{1,28} Afin d'éviter tout vieillissement des solutions, celles-ci sont fraîchement préparées tous les jours. Des étapes de rinçage intermédiaires doivent être mises en place afin d'éliminer tout excès de sel métallique ou de ligand organique n'ayant pas réagi avec la membrane. Un dispositif de filtration membranaire (Figure 2.10) basée sur l'utilisation d'un pousse seringue programmable permet la préparation simultanée de 12 membranes. Un pré-filtre (pores de 0,2 μm) est systématiquement placé en amont des membranes afin de s'affranchir de particules de réactifs ou de poussières susceptibles de boucher prématurément la membrane.

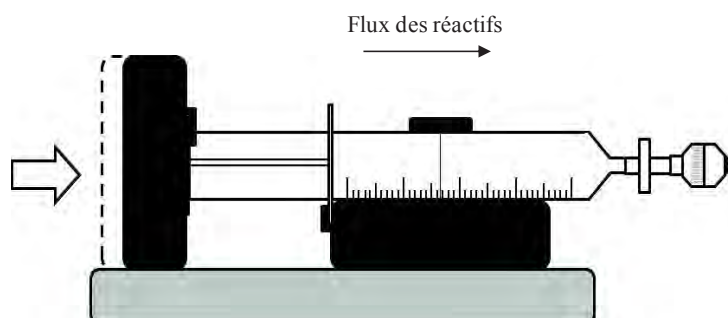


Figure 2.10. Représentation schématique du dispositif de filtration membranaire

Ce protocole de synthèse développée par l'équipe du LCC a permis la préparation de toutes les membranes composites décrites dans la suite de ce chapitre. Des concentrations en réactifs et des solvants identiques à ceux utilisés par Woll *et al.* pour la croissance étape par étape de HKUST-1 sur des surfaces ont été utilisés.^{29,30} De plus, Shekhah *et al.* ont montré que l'acétate de cuivre permet une nucléation et croissance plus rapide des cristaux comparé au nitrate de cuivre.²³ Ainsi sauf indication contraire, dans la suite de ce chapitre, la concentration des réactifs a été fixée à 1 mM, le solvant de synthèse est l'éthanol et l'acétate de cuivre est utilisé comme source d'ions cuivre(II).

III.2.1. Influence de la teneur en eau dans le solvant

Les travaux antérieurs réalisés par Mahmoud Maksoud ont mis en évidence que la teneur en eau de l'éthanol pouvait influencer la croissance du polymère de coordination HKUST-1 dans des membranes non-fonctionnalisées.¹ En effet, dans l'éthanol 96 %, des suspensions colloïdales d'acétate de cuivre se forment alors que des solutions dépourvues de particules sont obtenues dans l'éthanol absolu. L'utilisation de suspensions colloïdales pour traiter les membranes donne les meilleurs résultats en termes de charge massique pour des cycles longs, alors que la multiplication du nombre de cycles courts permet d'atteindre des charges acceptables à partir de solutions de sels métalliques. Ces deux approches (c.-à-d., une synthèse avec des cycles longs (3h30) dans l'éthanol 96 % et une synthèse avec des cycles courts (1h30) dans l'éthanol absolu) et les résultats auxquelles elles conduisent sont illustrées dans ce qui suit pour des membranes non-fonctionnalisées. Les protocoles expérimentaux mis en œuvre sont précisés ci-dessous :

- Cycle long (éthanol 96 %) :
 - a) 1h de filtration de la suspension d'acétate de cuivre 1 mM
 - b) 15 min de filtration d'éthanol 96 % (étape de lavage)
 - c) 2h de filtration de la solution de H₃-BTC 1 mM
 - d) 15 min de filtration d'éthanol 96 % (étape de lavage)

- Cycle court (éthanol absolu) :
 - a) 30 min de filtration de la solution d'acétate de cuivre 1 mM
 - b) 15 min de filtration d'éthanol absolu (étape de lavage)
 - c) 30 min de filtration de la solution de H₃-BTC 1 mM
 - d) 15 min de filtration d'éthanol absolu (étape de lavage)

Les clichés de microscopie à balayage pour les canaux de membranes à l'état de réception, traitée soit par n = 6 cycles longs (a), soit par n = 6 cycles courts (b) sont présentés sur la figure 2.11. Comme en témoigne les clichés (a) et (b), l'utilisation d'éthanol absolu en lieu et place d'éthanol 96%, conduit à des cristaux de plus petite taille, qui se répartissent de façon homogène, ce qui limite les phénomènes de colmatage prématuré observés pour des membranes traitées par des suspensions colloïdales.¹

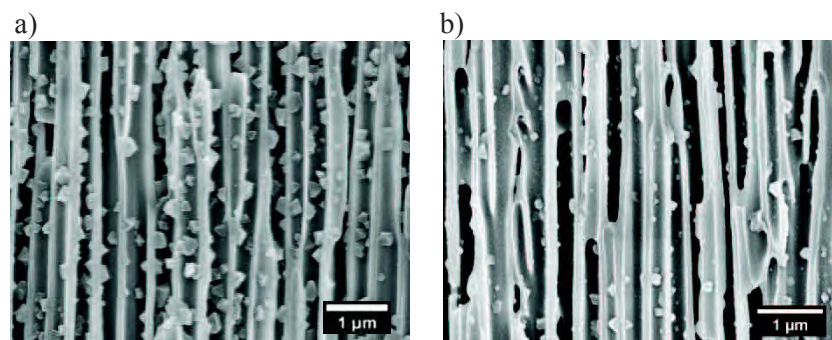


Figure 2.11. Clichés MEB de la tranche d'une membrane sans fonctionnalisation HKUST-1 n=6 cycles longs (a), n = 6 cycles courts (b).¹

Pour avoir une chance d'obtenir des nanostructures de MOF à l'issue de la dissolution de la membrane, il est souhaitable de former des films compacts de cristaux de petite taille, se répartissant de manière homogène sur les parois des canaux de la membrane. Dans la suite de cette étude, l'éthanol absolu a été choisi comme solvant pour la croissance de HKUST-1 puisqu'il permet d'accéder à des tailles de cristaux plus faibles. Les paramètres expérimentaux tels que la fonctionnalisation de la membrane, la concentration et/ou le nombre de cycles sont aussi explorés.

III.2.2. Influence de la fonctionnalisation

Les spectroscopies infrarouge et Raman ainsi que la diffraction des rayons X confirment la formation de HKUST-1 dans les membranes – NH₂. Les spectroscopies infrarouges et Raman sont deux techniques complémentaires pour la caractérisation des membranes – NH₂ composite. Alors que la membrane est opaque aux IR en-dessous de 1000 cm⁻¹, la spectroscopie Raman permet d'atteindre des nombres d'ondes inférieurs et de mettre en évidence les bandes caractéristiques de la partie inorganique de HKUST-1.

Les spectres correspondant sont donnés sur la figure 2.12. Le spectre Infrarouge pour une membrane – NH₂ avec n = 20 cycles courts (b), à gauche, est en accord avec la formation du polymère de coordination HKUST-1. Les bandes de vibration à 1650 cm⁻¹ correspondent aux elongations C=O symétriques, celles à 1450 cm⁻¹ sont associées aux vibreurs C=C et celles à 1377 cm⁻¹ aux liaisons C-O. La forte augmentation de la bande d'eau vers 3200 cm⁻¹ est due à la présence d'eau piégée dans la microporosité du MOF. Les spectres Raman obtenus pour une membrane – NH₂ (n = 0) et pour la membrane composite n = 20 cycles sont

comparés au spectre obtenu par Prestipino *et al.*³¹ pour un échantillon microcristallin de HKUST-1 (Figure 2.12 de droite).

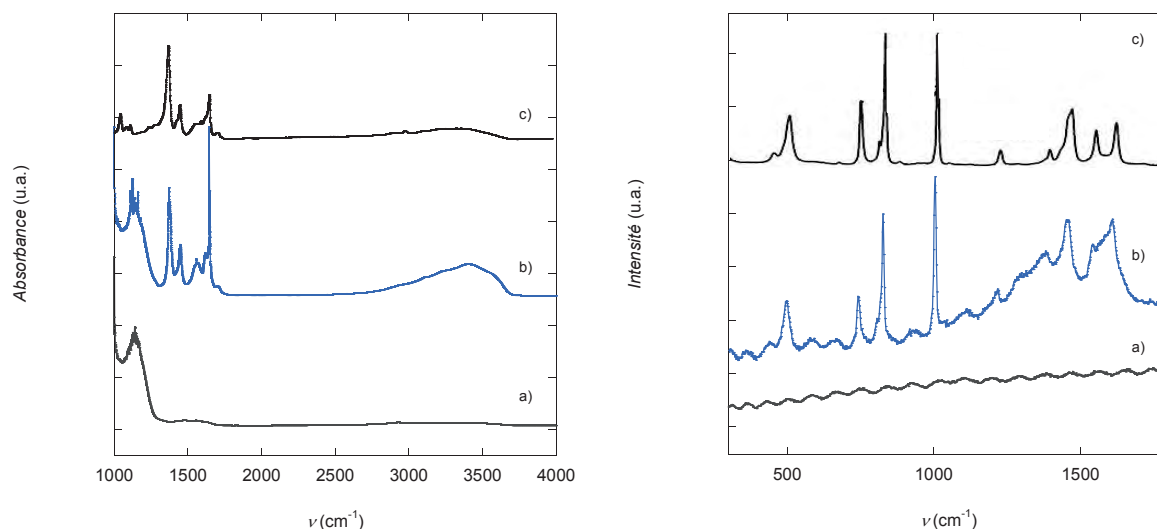


Figure 2.12. A gauche : Spectres infrarouge d'une Membrane –NH₂ pour n = 0 cycles (a), n = 20 cycles (b), et de la poudre HKUST-1 obtenue par synthèse solvothermale (c). A droite : Spectres Raman d'une membrane –NH₂ pour n = 0 cycles (a), n = 20 cycles (b), et de la poudre HKUST-1 selon les travaux de Prestipino *et al.* (c).³¹

Les franges d'interférences observées dans le spectre Raman de la membrane –NH₂ sont inhérentes à la porosité de la membrane. Pour la membrane n = 20 cycles, dans la région comprise entre 742 et 1608 cm⁻¹, les bandes observées sont associées à la partie organique du MOF. Les bandes à 1008 et 1608 cm⁻¹ sont associées à la déformation des liaisons C=C du cycle benzénique de BTC³⁻. Les bandes à 1454 cm⁻¹ sont caractéristiques des déformations symétriques et antisymétriques des carboxylates. A 742 et 825 cm⁻¹, deux bandes attribuées aux déformations « hors du plan » des liaisons C-H sont répertoriées. Enfin, on note la présence à 496 cm⁻¹ d'une bande attribuable à la liaison Cu-O. Ces résultats sont en parfait accord avec le spectre obtenu par Prestipino *et al.* (Figure 2.12-c).³¹

Position (cm ⁻¹)	Attribution	Position (cm ⁻¹)	Attribution
1377 ^a	COO ⁻	496 ^b	Cu - O
1450 ^a	C=C	742, 825 ^b	C - H
1650 ^a	COO ⁻	1008, 1608 ^b	C = C
3200 ^a	O-H	1454 ^b	COO ⁻
		1541 ^b	COO ⁻

Tableau 2.5. Position et attribution des bandes observées en Infrarouge^a, et en Raman^b.

La figure 2.13 compare le diffractogramme calculé à partir de la structure RX de HKUST-1 (a) à ceux obtenus expérimentalement pour une membrane – NH₂ avec n = 20 cycles courts (b) et pour n = 6 cycles longs (c). Dans les deux cas, la diffraction des rayons X confirme la formation du PCP souhaité dans la membrane d'alumine.

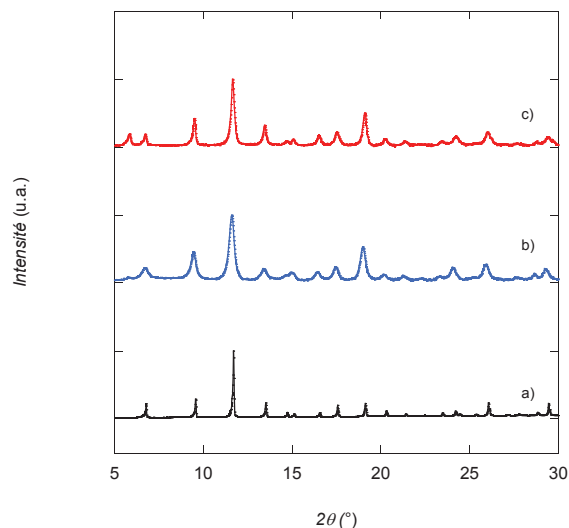


Figure 2.13. Diffractogrammes RX poudre pour (a) HKUST-1 (calculé à partir de la structure RX), (b) pour une membrane – NH₂ n = 20 cycles courts et (c) pour une membrane n = 6 cycles longs.

La comparaison du diffractogramme obtenu pour une membrane fonctionnalisée (b) avec celui obtenu pour une membrane non-fonctionnalisée (c) montre un élargissement des pics de diffraction. Selon la loi de Scherrer (Formule 2, où K est une constante, λ la longueur d'onde et θ l'angle de Bragg), l'élargissement des pics à mi-hauteur (β correspond à la largeur des pics à mi-hauteur) peut traduire une diminution de la taille des cristallites (L) formées au sein de la membrane.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Ce constat est en accord avec la formation de cristallites plus petites à partir d'une solution d'acétate de cuivre dans l'éthanol absolu. La fonctionnalisation de la membrane n'aurait pas d'effet opposé.

Les images de microscopie à balayage obtenues pour les faces A et B ainsi que pour la région centrale des membranes – NH₂ et des membranes à l'état de réception sont représentées sur la figure 2.14. Ces membranes sont obtenues selon la synthèse dans l'éthanol absolu, après n = 20 cycles de filtration. Des particules de petites tailles sont constatés pour la membrane – NH₂ (b), contrairement à la membrane non-fonctionnalisée pour laquelle les particules ont une taille plus importante (jusqu'à 200 nm) au sein de ses canaux (e). Les résultats de microscopie

électronique sont donc en accord avec les hypothèses de taille des particules formulées à partir des diffractogrammes des rayons X de la figure 2.13. De plus, un colmatage est systématiquement constaté sur la face A de la membrane, face d'entrée du flux des réactifs, si celle-ci n'est pas fonctionnalisée (d).

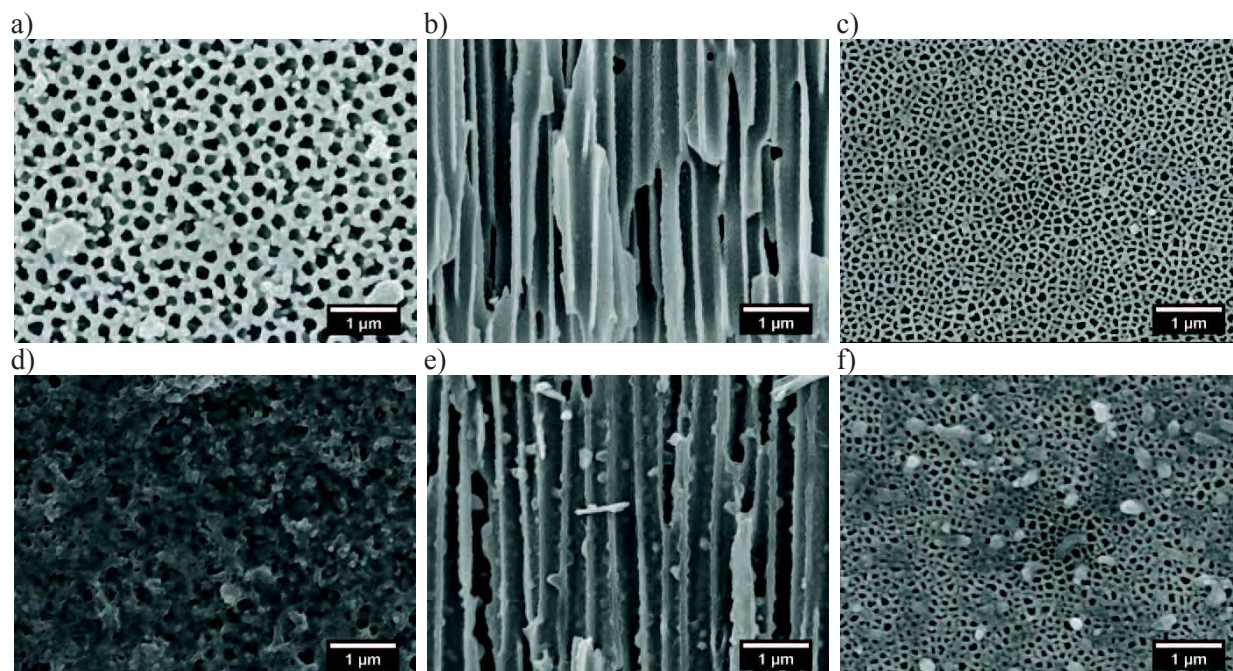


Figure 2.14. Clichés MEB d'une membrane HKUST-1 $n = 20$ cycles fonctionnalisée à l'APTES et d'une autre membrane sans fonctionnalisation (bas). Vue surfacique de la face A (a), vue transversale (région centrale de la membrane) (b) et vue surfacique de la face B (c)

La fonctionnalisation exerce donc un effet notable sur la croissance du polymère de coordination poreux HKUST-1 ; elle permet notamment d'obtenir des films cristallins compacts et homogènes au sein des pores tout en limitant les phénomènes de colmatage en surface. L'homogénéité du revêtement tout le long des canaux est observée sur la figure 2.15, où sont représentés les clichés de microscopie de la tranche d'une membrane – NH_2 avec $n = 20$ cycles.

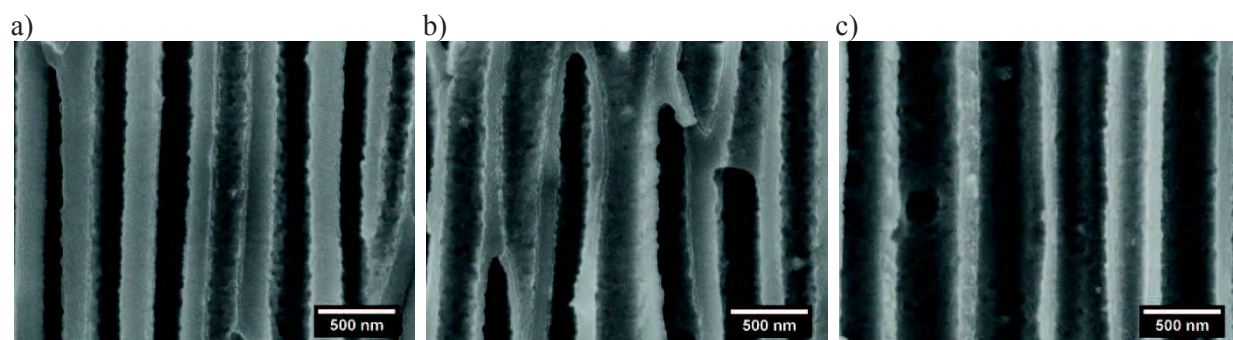


Figure 2.15. Clichés MEB de la tranche d'une membrane HKUST-1 $n=20$ cycles fonctionnalisée à l'APTES. Vue transversale à proximité de la face A (a), vue transversale de la région centrale (b) et vue transversale à proximité de la face B (c).

III.2.3. Influence du nombre de cycles

Sous sa forme hydratée, HKUST-1 se présente sous la forme d'un solide de couleur bleu. Le tableau 2.6 présente l'évolution de la couleur des membranes d'alumine fonctionnalisée par l'APTES pour n compris entre 0 et 30 cycles. L'augmentation de la couleur bleue des membranes traduit une augmentation de la quantité de PCP formée dans ces dernières.





0 cycle	10 cycles	20 cycles	30 cycles
			

Tableau 2.6. Evolution de la coloration des membranes- NH_2 composites

Les spectres IR enregistrés pour des membranes – NH_2 avec $n = 0$ (membrane fonctionnalisée), 10, 20 et 30 cycles sont présentés sur la figure 2.16. Ceux-ci sont en accord avec la signature du polymère de coordination HKUST-1.

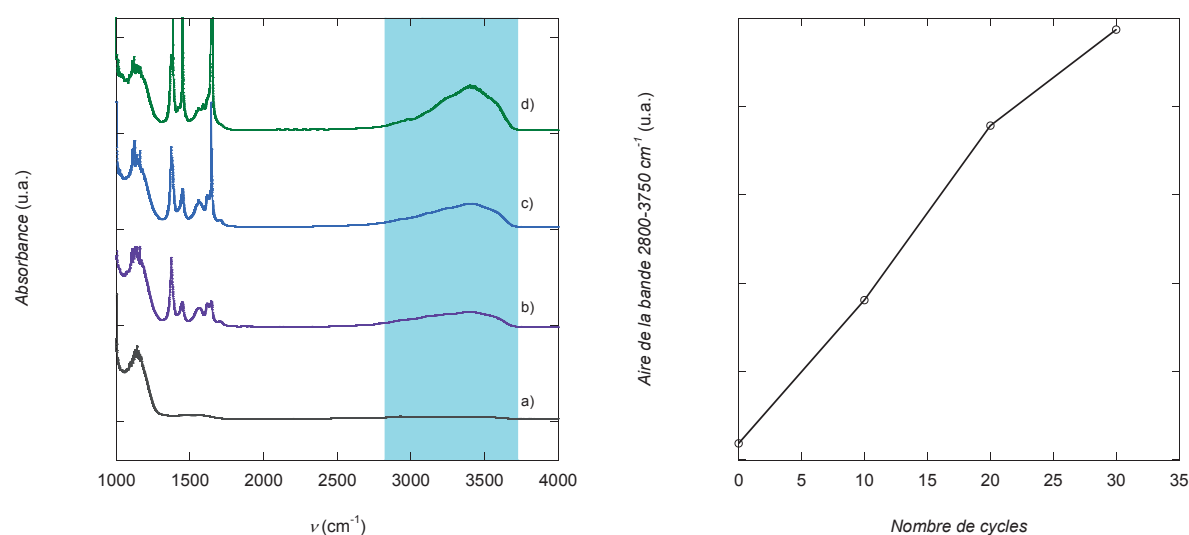


Figure 2.16. A gauche : Spectres infrarouge d'une membrane – NH_2 pour $n = 0$ cycles (a), $n = 10$ cycles (b), $n = 20$ cycles (c), $n = 30$ cycles (d) La bande caractéristique de l'eau est surlignée en bleu, celle-ci nous sert de référence pour intégrer l'aire sous la courbe entre 2800-3750 cm^{-1} (à droite)

Par ailleurs, une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques du PCP et de la bande caractéristique de l'eau piégée dans la microporosité de celui-ci est également

constatée par IR. Ces variations traduisent une augmentation de la quantité de PCP au sein de la matrice d'alumine en accord avec les changements de couleur des membranes. Cette augmentation peut être suivie en intégrant l'aire sous la courbe de la bande d'eau (un comportement similaire est observé en intégrant les bandes à 1375 et 1350 cm^{-1}). La figure 2.16 de droite montre cette évolution. La variation linéaire de l'aire sous la courbe en fonction du nombre de cycle est donc un indicateur qui nous permet d'apprécier l'augmentation du polymère de coordination formé.

Les clichés de microscopie électronique à balayage des membranes – NH_2 pour 10 cycles, 20 cycles et 30 cycles de filtration sont donnés sur la figure 2.17. Alors que pour $n = 10$ cycles, la membrane est quasiment exempte de cristaux en surface, on assiste progressivement à une diminution du diamètre des pores des faces et à la croissance d'un film cristallin réparti uniformément le long des canaux de la membrane.

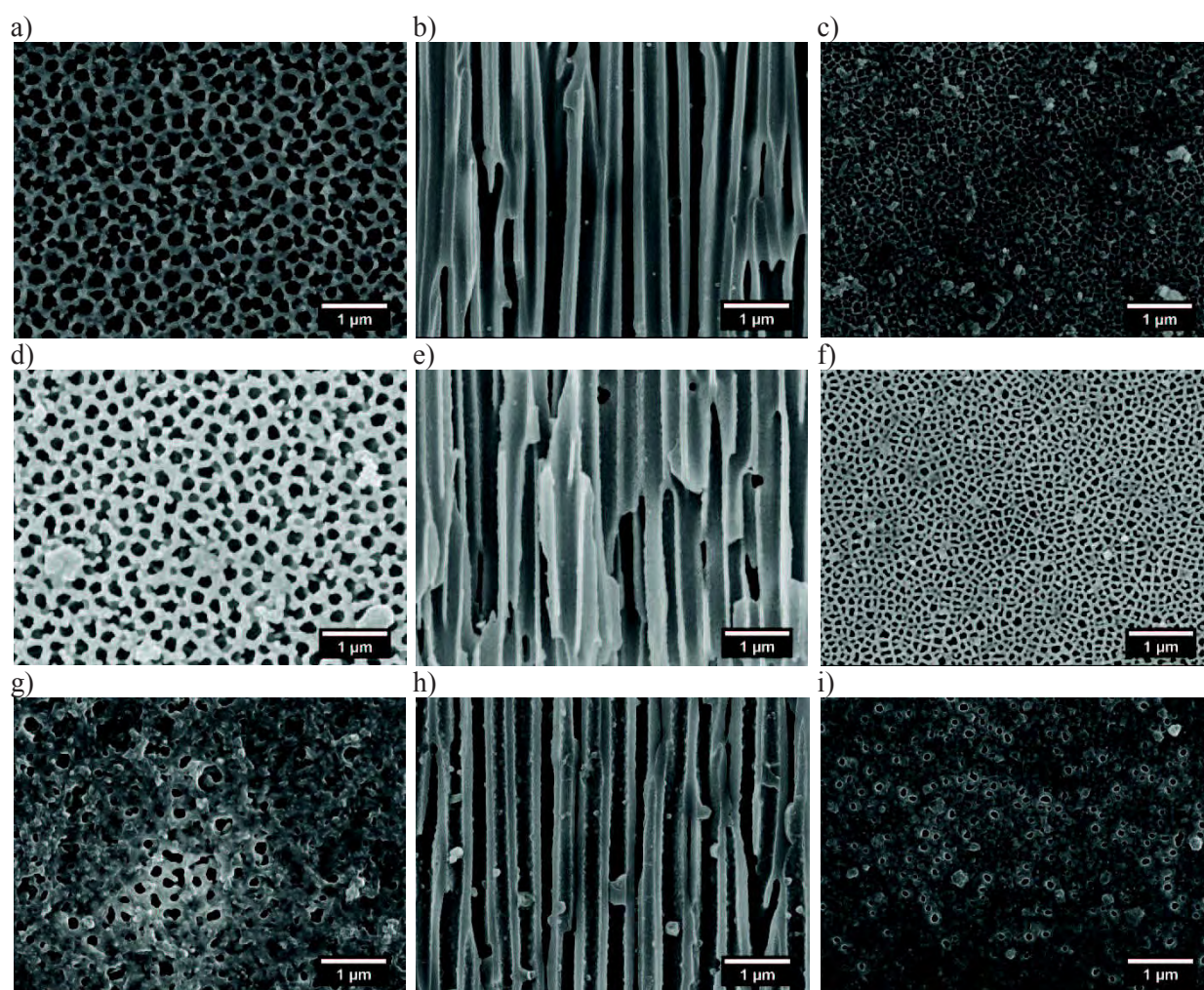


Figure 2.17. Clichés MEB d'une membrane - NH_2 avec $n = 10$ cycles (a-c), avec $n = 20$ cycles (d-f) et avec $n = 30$ cycles (g-i). Vue surfacique de la face A (a), vue transversale (région centrale de la membrane) (b) et vue surfacique de la face B (c)

Cette diminution du diamètre des pores a été quantifiée grâce au logiciel de traitement d'images. Les histogrammes de la figure 2.18 représentent la distribution de la taille des pores des faces A (a-c) et B (d-f) respectivement, et ce pour un nombre de cycle $n = 10, 20$ et 30 . Les diamètres de pores de la face A passent de 202 nm (pour $n = 10$ cycles) à 144 nm pour ($n = 30$ cycles). La face B suit cette même tendance avec des diamètres de pores moyens passant de 95 nm ($n = 10$ cycles) à 62 nm pour $n = 30$ cycles.

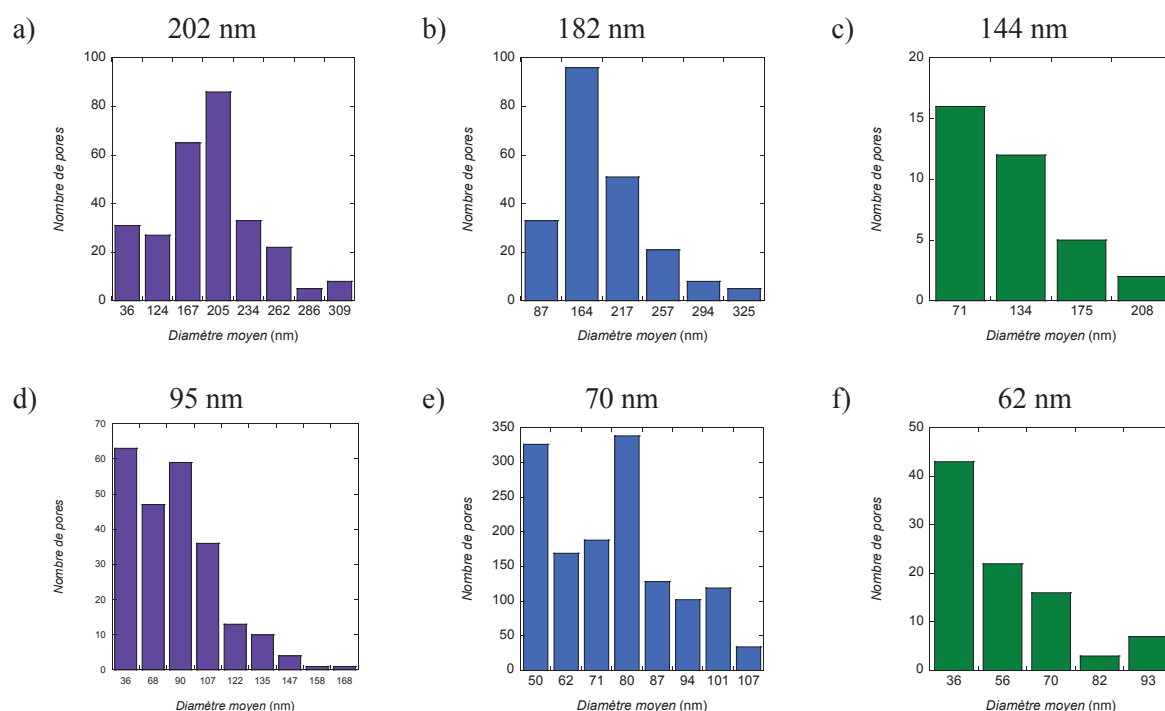


Figure 2.18. Histogrammes représentant la distribution des tailles de pores des membranes – NH_2 pour les faces A (a-c) et les faces B (d-f). Violet : $n = 10$ cycles, bleu : $n = 20$ cycles, vert : $n = 30$ cycles.

La diminution du diamètre de pores moyen des faces est étroitement liée à une augmentation du dépôt cristallin à l'intérieur des pores.

Les clichés de microscopie électronique à balayage de la figure 2.19 montrent les coupes transversales de membrane – NH_2 obtenues pour $n = 10$ (a), $n = 20$ (b) et $n = 30$ cycles (c). La qualité et l'homogénéité du revêtement cristallin du polymère de coordination HKUST-1 sont évidentes. La croissance de HKUST-1 se fait sous forme de film cristallin dont l'épaisseur augmente avec le nombre de cycle. Cette épaisseur varie entre 10 nm pour $n = 10$ cycles et 33 nm pour $n = 30$ cycles.

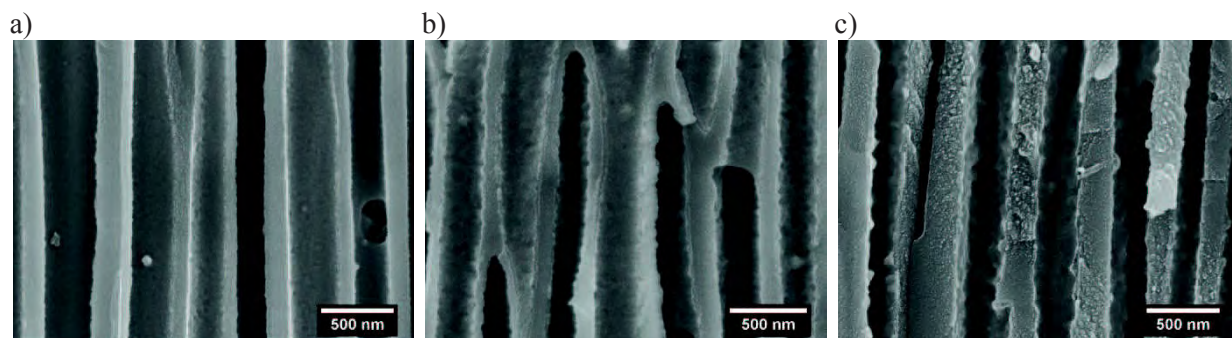


Figure 2.19. Clichés MEB de la tranche (région centrale) d'une membrane – NH₂ avec n=10 cycles (a), n = 20 cycles (b) et n = 30 cycles (c).

Un post-traitement des images de microscopie nous permet de suivre l'évolution de l'épaisseur du film cristallin dans la région centrale de la tranche en fonction du nombre de cycles de traitement appliqués sur la membrane – NH₂ (Figure 2.20 de gauche). En 2008, shekhah *et al.* ont reporté la croissance couche-par-couche de films de HKUST-1 sur des surfaces d'or fonctionnalisées.³² La figure 2.20 montre l'évolution de l'épaisseur du film de HKUST-1 en fonction du nombre de cycle dans le cas des travaux de Shekhah (courbe rouge) et dans le cas idéalisé où chaque cycle permet la croissance d'un film d'épaisseur égale à une maille élémentaire de HKUST-1 suivant l'axe a (courbe bleue, en pointillés). Nos résultats (courbe noire) montrent que la croissance du film cristallin de HKUST-1 dans les canaux de la membrane se fait selon une épaisseur de 1,121 nm/cycle. Cette épaisseur est comparable à celle observée dans le cadre des travaux de Shekhah et correspond à la croissance de la moitié d'une maille élémentaire de HKUST-1 par cycle de filtration.

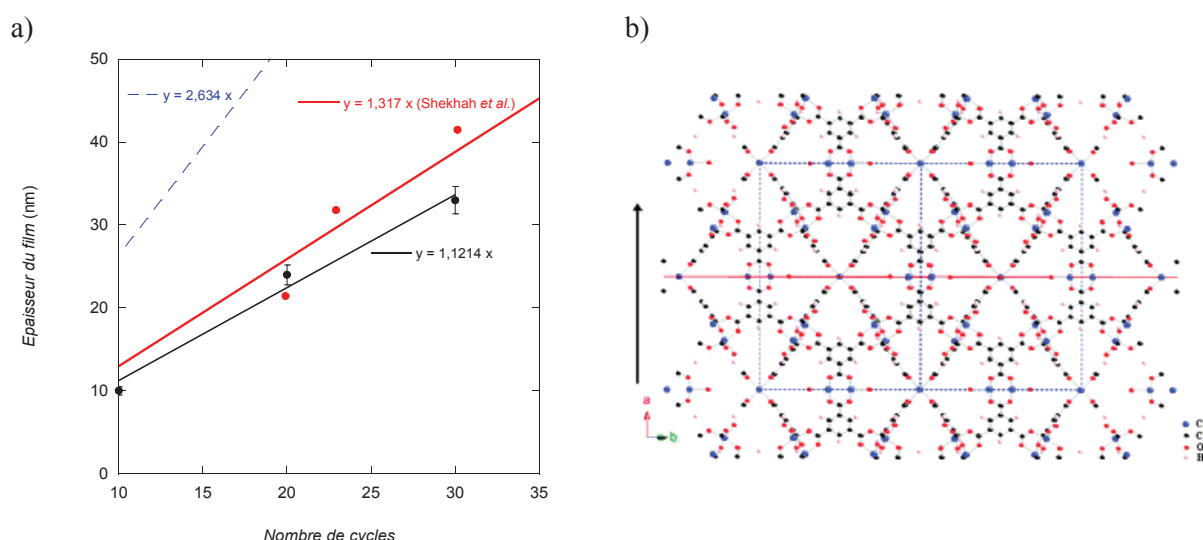


Figure 2.20. Corrélation entre l'épaisseur du film cristallin de HKUST-1 et le nombre de cycles de filtration. La courbe bleue en pointillés représente le cas où chaque cycle permet la croissance d'un film d'épaisseur égale à une maille élémentaire de PCP. La courbe rouge est extraite des travaux de Shekhah *et al.*³²(a). Structure du polymère de coordination HKUST-1, la flèche noire indique la direction a, le carré bleu la maille élémentaire et le trait rouge le milieu de cette maille (b).³²

Les analyses élémentaires du carbone pour des membranes $n = 10, 20$ et 30 , sont données dans le tableau 2.7. Les résultats pour des membranes $-NH_2$ avec $n = 10-30$ cycles sont montrés et comparés à la membrane $-NH_2$ de référence. La charge massique du polymère de coordination peut être calculée. Dans le cas présent, la fonctionnalisation de la membrane permet d'atteindre des taux de charge en matériau moléculaire compris entre 5 et 11 %.

Echantillon	C %	C % ^[a, b] corrigé	HKUST-1 ^[c] à partir de C %
Membranes fonctionnalisées			
membrane $-NH_2$ ($n = 0$)	0,35		
membrane $-NH_2$ ($n = 10$)	2,22	1,87	5,69
membrane $-NH_2$ ($n = 20$)	3,17	2,82	8,58
membrane $-NH_2$ ($n = 30$)	3,55	3,20	10,80
Membranes non fonctionnalisées			
membrane ($n = 24$)	1,39 – 1, 87	1,13 – 1,61	3,66 – 5,80

Tableau 2.7. Résultats des analyses élémentaires et valeurs des charges massiques en HKUST-1 pour les membranes $-NH_2$ $n = 10 - 30$ cycles et pour une membrane non fonctionnalisée avec $n = 24$ cycles. [a] valeurs moyennes. [b] Valeur corrigée obtenue en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour une membrane $-NH_2$ à celui trouvé pour une membrane composite [c] Charge massique en HKUST-1.

Ces résultats montrent que la formation de films d'épaisseur contrôlable permet une augmentation notable de la charge massique en MOF. Dans les précédents travaux sur des membranes non fonctionnalisées où HKUST-1 formait de gros cristaux, une charge massique moins importante, de l'ordre de 3 à 6 % était observée.

III.2.4. Influence de la concentration en réactifs

Comme nous venons de le voir, des composites HKUST-1/membrane présentant des charges élevées en MOF et dans lesquels ce dernier se présente sous la forme d'un film cristallin homogène de 33 nm peuvent être obtenus au bout de 30 cycles de filtration. La limitation essentielle à la préparation de tels films est le temps de synthèse relativement long pour atteindre des épaisseurs de films conséquente. A titre d'exemple, une membrane avec $n = 30$ cycles nécessitent au moins 45 h de traitement. Afin de travailler de manière plus efficace et essayer d'obtenir des films plus épais pour des temps de filtration moindre, il a été

envisagé d'étudier l'influence de la concentration en réactifs sur la croissance de HKUST-1 dans les membranes – NH₂.

La figure 2.21 présente les spectres infrarouges obtenus après $n = 10$ cycles* pour des concentrations de 1 mM, 10 mM et 100 mM. Ils sont en accord avec la formation de HKUST-1 dans la membrane d'alumine fonctionnalisée. Une augmentation des bandes caractéristiques du PCP et de l'eau piégée dans la microporosité de celui-ci est constatée avec l'augmentation de la concentration des réactifs. L'évolution de l'aire de la bande d'eau entre 2800-3750 cm⁻¹ est reportée sur la figure 2.21 de droite. Celle-ci est comparée aux résultats précédents obtenus par variation du nombre de cycle. Pour $n = 10$ cycles et une concentration en réactifs de 10 mM, une quantité de matériau moléculaire voisine de celle obtenue pour 20 cycles à 1 mM est constatée. Cette réduction du nombre de cycle se traduit par une diminution substantielle de la durée de traitement (15h versus 30h). Pour une concentration de 100 mM, une quantité maximale de PCP dans la membrane semble être atteinte.

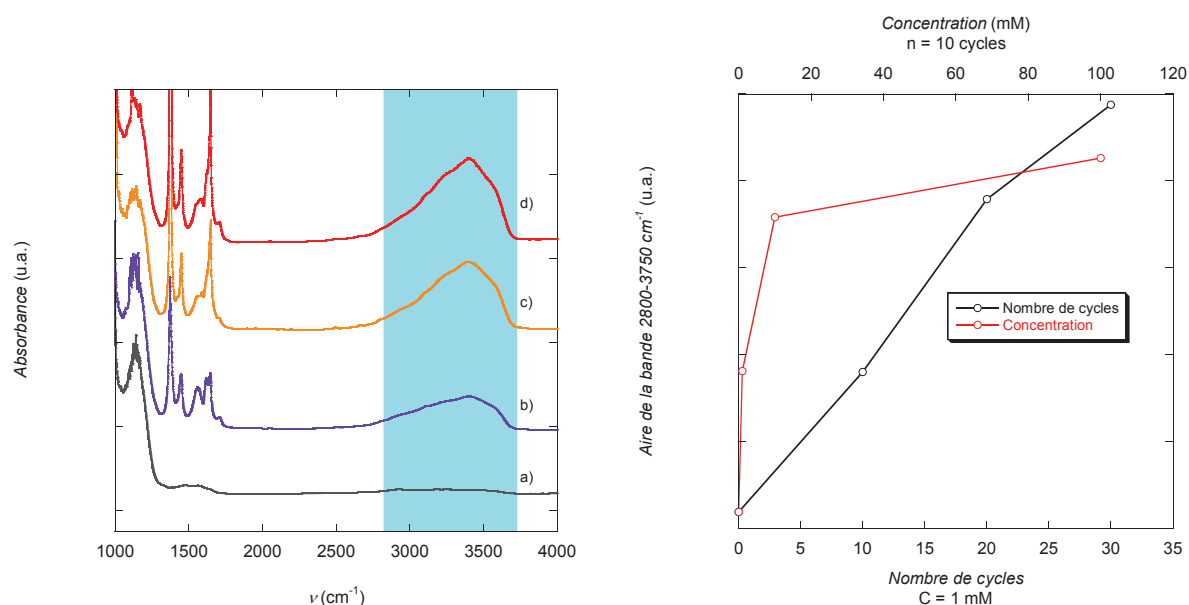


Figure 2.21. A gauche : Spectres infrarouge d'une membrane – NH₂ (a), pour $n = 10$ cycles et $C = 1$ mM (b), $C = 10$ mM (c), $C = 100$ mM (d). A droite : évolution de l'aire de la bande d'eau en fonction du nombre de cycle appliqué, pour une concentration fixée à 1 mM (courbe noire), et en fonction de la concentration initiale en réactifs, pour $n = 10$ cycles (courbe rouge).

Les clichés de microscopie correspondant sont donnés sur la figure 2.22. Une augmentation de l'épaisseur du dépôt cristallin est notée lorsque la concentration initiale en

* Seuls $n = 10$ cycles de filtration ont été appliqués aux membranes. Un nombre de cycle supérieur n'est pas possible pour la concentration en réactifs de 100 mM.

réactifs augmente. Pour une concentration initiale en réactifs de 10 mM, un film plus fin est observé tandis que le dépôt obtenu pour une concentration de 100 mM atteint 30 nm.

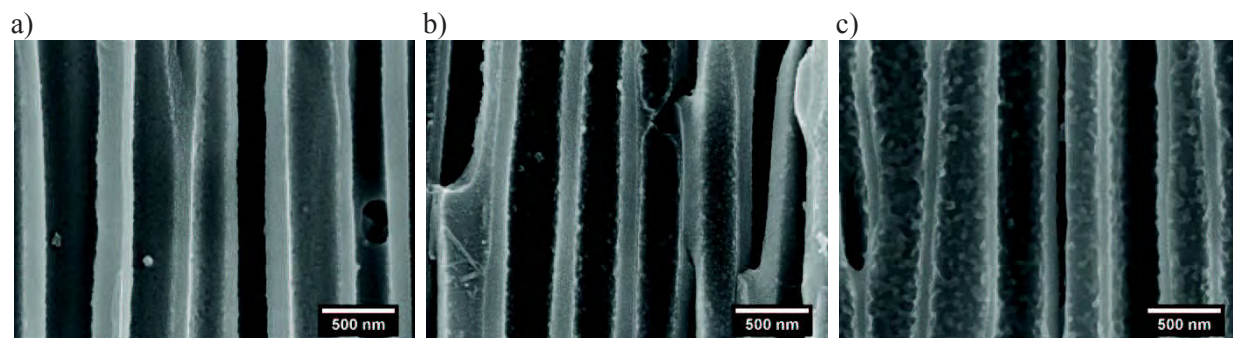


Figure 2.22. Clichés MEB de la tranche (région centrale) d'une membrane – NH₂ avec n=10 cycles, 1mM (a), 10 mM (b) et 100 mM (c).

Les diffractogrammes de ces membranes sont représentés sur la figure 2.23 et comparés à celui de HKUST-1 calculé à partir de la structure RX du MOF. Ces diffractogrammes sont fidèles à celui attendu pour le polymère de coordination HKUST-1. Cependant, par comparaison avec ceux de la figure 2.13, le matériau HKUST-1 semble être moins bien cristallisé lorsque la concentration en réactifs est plus importante. De plus, des clichés de microscopie de la face B de la membrane obtenue pour une concentration de 10 mM montrent un colmatage systématique de cette face (Figure A2.1, en annexes). Bien que pour $n = 10$ cycles et une concentration en réactifs de 10 mM, une charge massique similaire soit constatée, il est préférable de travailler avec $n = 20$ cycles et une concentration inférieure de 1mM.

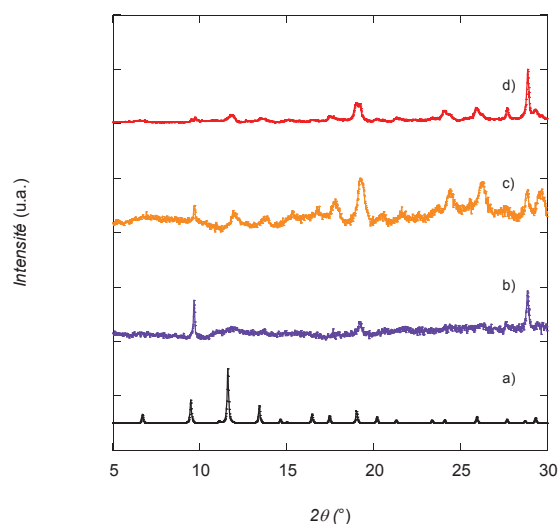


Figure 2.23. Diffractogrammes RX poudre pour HKUST-1 (calculé à partir de la structure RX) (a), pour une membrane – NH₂ n = 10 Cycles, 1 mM (b), 10 mM (c), 100 mM (d).

Outre un contrôle de la taille des cristallites et de l'homogénéité du revêtement de MOF formé dans les canaux de la membrane, la fonctionnalisation de ces dernières permet également d'obtenir des charges plus élevées en polymère de coordination HKUST-1 (comprises entre 5 et 11 %). Dans ce qui suit, les travaux de recherche s'intéressent à la croissance des polymères de coordination : CuBDC, CuBPDC, CuBPDC(NO₂)₂.

IV. Extension de l'approche à la croissance des polymères de coordination microporeux CuBDC, CuBPDC, CuBPDC(NO₂)₂

Cette partie est consacrée à l'extension de notre approche dynamique étape-par-étape à l'élaboration d'autres polymères de coordination poreux à base de cuivre (II) dans les pores de la membrane d'alumine. Pour ce faire, la synthèse de polymère de coordination CuBDC et de ses dérivés, résultant de l'association entre les ions métalliques cuivre (II) et les ligands organiques de type : 1,4-benzènedicarboxylate ou téréphtalate (BDC²⁻), sa version étendue le biphenyl-4,4'-dicarboxylate (BPDC²⁻) ainsi que le BPDC(NO₂)₂²⁻ ont été envisagées. Tous ces PCP sont construits autour de motifs « roue à aube » similaires à ceux observés dans la structure de HKUST-1. Ils sont donc à priori accessibles à partir d'acétate de cuivre et des diacides carboxyliques correspondants aux carboxylates de la figure 2.24.

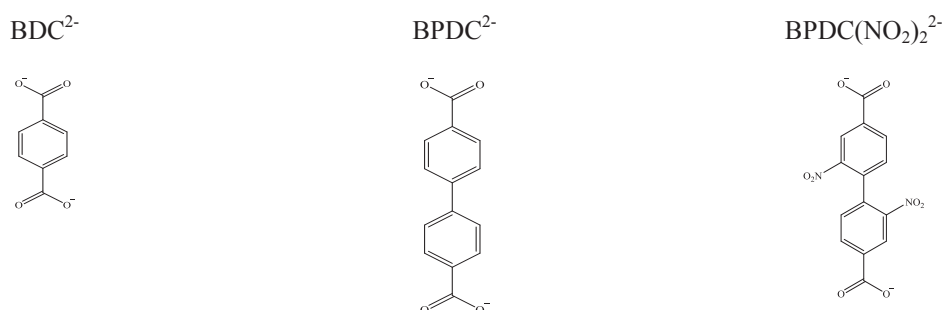


Figure 2.24. Ligands organiques utilisés pour la préparation de MOF-2 et de ses dérivés.

IV.1. CuBDC et CuBPDC

Tout d'abord, nous avons sélectionné le polymère de coordination CuBDC comme modèle. Ce matériau, synthétisé au départ par Mori *et al.*,³³ présente des propriétés intéressantes pour l'adsorption de gaz tels que N₂, Ar, O₂ et Xe. Les surfaces spécifiques mesurées pour ce matériau sont de l'ordre de 900 m².g⁻¹ avec un diamètre de pores de 5,3 Å.³⁴ Cependant, aucune structure cristallographique de CuBDC n'a été résolue. Des techniques de calculs *ab initio* ont été développées pour obtenir des informations sur la structure. Compte

tenu de la linéarité du ligand BDC^{2-} et de la similitude qu'il partage avec le MOF $\text{Cu}(\text{trans-1,4-chdc})$ (dans lequel $\text{trans-1,4-chdc} = \text{trans-1,4-cyhexanedicarboxylate}$)³⁵, plusieurs structures lamellaires hypothétiques ont été proposées pour CuBDC .³⁶ CuBDC et CuBPDC sont iso réticulaires. Ils sont construits autour du motif « roue à aube » de cuivre connecté par quatre ligands dicarboxylates.

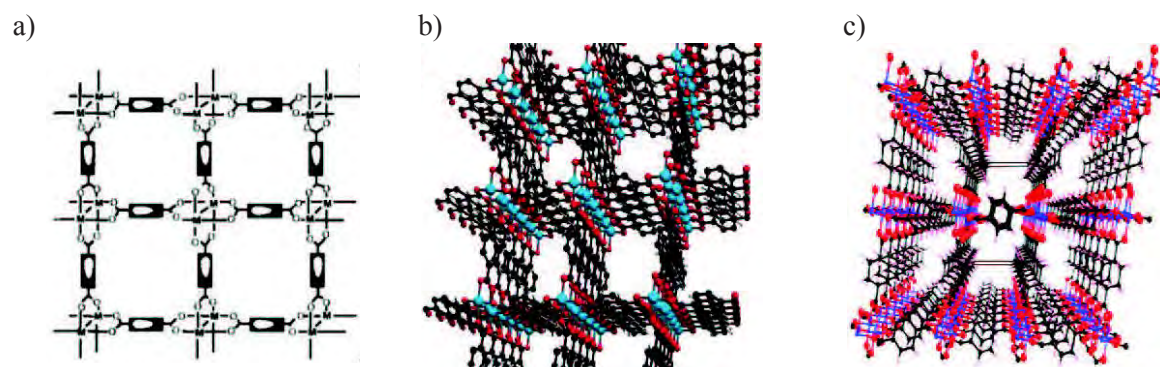


Figure 2.25. (a) Agencement métal-ligand proposé pour le PCP CuBDC par Mori et al. (b) Empilement des couches proposé par Carson et al. dans le matériau CuBDC désolvaté (c) Structure 2D lamellaire pour le PCP $\text{Cu}(\text{trans-1,4-chdc})$.^{33, 34}

Des travaux relatifs à l'élaboration de revêtements de CuBDC ont été publiés en 2011.^{37,38} Ces revêtements sont construits à l'interface de surfaces d'or fonctionnalisées par des SAMs. Comme dans les travaux antérieurs, seuls des modèles ont pu être proposés pour le revêtement correspondant. Dans ces derniers, une architecture lamellaire 2D du matériau CuBDC est suggérée. Elle se développe perpendiculairement à la surface, et elle laisse apparaître des canaux se propageant parallèlement à cette dernière.

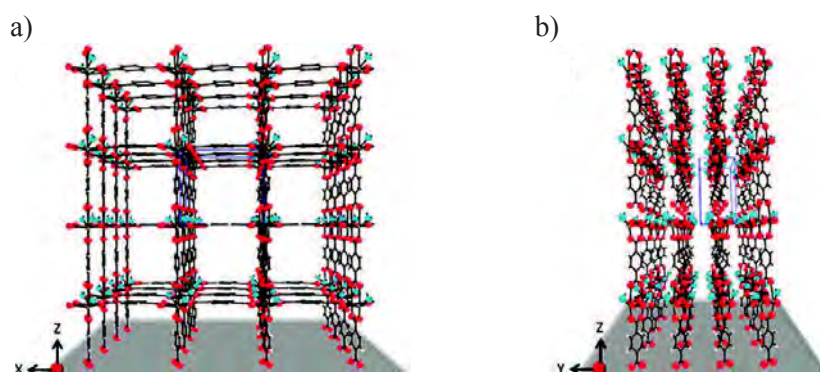


Figure 2.26. Modèle proposé pour le revêtement CuBDC construit à l'interface de SAM sur des surfaces d'or (a) vue de face (b) vue de profil.³⁶

Dans le cadre de sa thèse, Mahmoud Maksoud a démontré que la filtration d'acétate de cuivre et d'acide benzène dicarboxylique au travers de membrane d'alumine permettait de faire croître des cristaux (de longueur comprise entre 50 et 90 nm) se développant perpendiculairement à la surface des pores des membranes (Figures 2.27-a à 2.27-c). Le protocole expérimental en quatre étapes permettant la synthèse des membranes composites est rappelé ci-après :

- Cycle court dans l'éthanol 96% :

- a) 30 min de filtration de la solution d'acétate de cuivre
- b) 15 min de filtration d'éthanol 96% (étape de lavage)
- c) 30 min de filtration de la solution de H₂-BDC ou H₂-BPDC*
- d) 15 min de filtration d'éthanol 96% (étape de lavage)

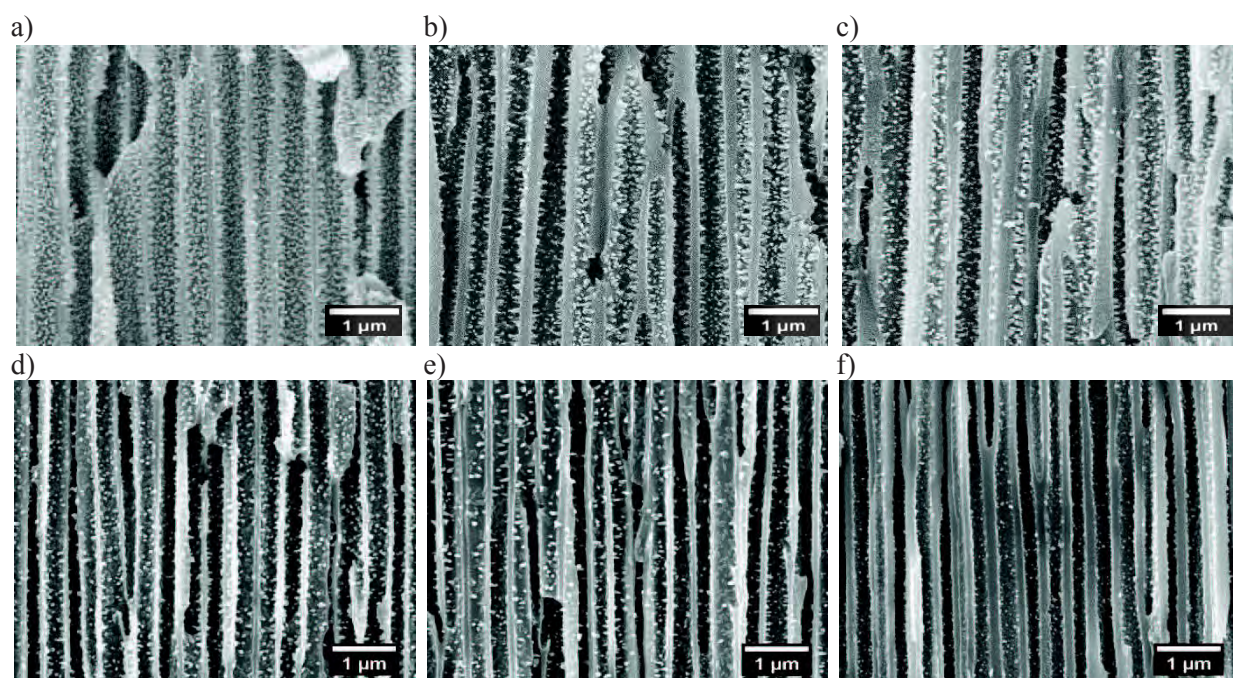


Figure 2.27. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane et d'une membrane fonctionnalisée avec $n = 3$ cycles : (a et d) à proximité de la face A, (b et e) région centrale, et (c et f) à proximité de la face B.

Dans les composites obtenus, les cristaux se répartissent de manière homogène sur toute l'épaisseur de la membrane, même si leur nombre semble être plus important à proximité de la face d'entrée des réactifs. Des résultats similaires sont obtenus pour des membranes – NH₂ fonctionnalisées par l'APTES. (Figures 2.27-d à 2.27-f) ; contrairement à

* H₂-BPDC étant insoluble dans une solution à 1 mM, un co-solvant (DMF) est ajouté pour la préparation de la solution de ligand organique.

ce qui est observé pour HKUST-1, la taille et la morphologie des cristaux restent inchangées quand une membrane fonctionnalisée est utilisée comme substrat.

Des résultats identiques sont obtenus quand H_2 -BDC est remplacé par sa version plus « étendue », le ligand H_2 -BPDC. L'ajout de DMF à la solution d'éthanol est nécessaire pour solubiliser le ligand H_2 -BPDC. Des cristaux se présentant sous forme d'aiguilles de longueur avoisinant le diamètre des pores (200 nm) ont été obtenus dans les canaux de la membrane. Ils se répartissent de manière homogène sur toute l'épaisseur de la membrane, même si leur nombre semble être également plus important à proximité de la face d'entrée des réactifs.

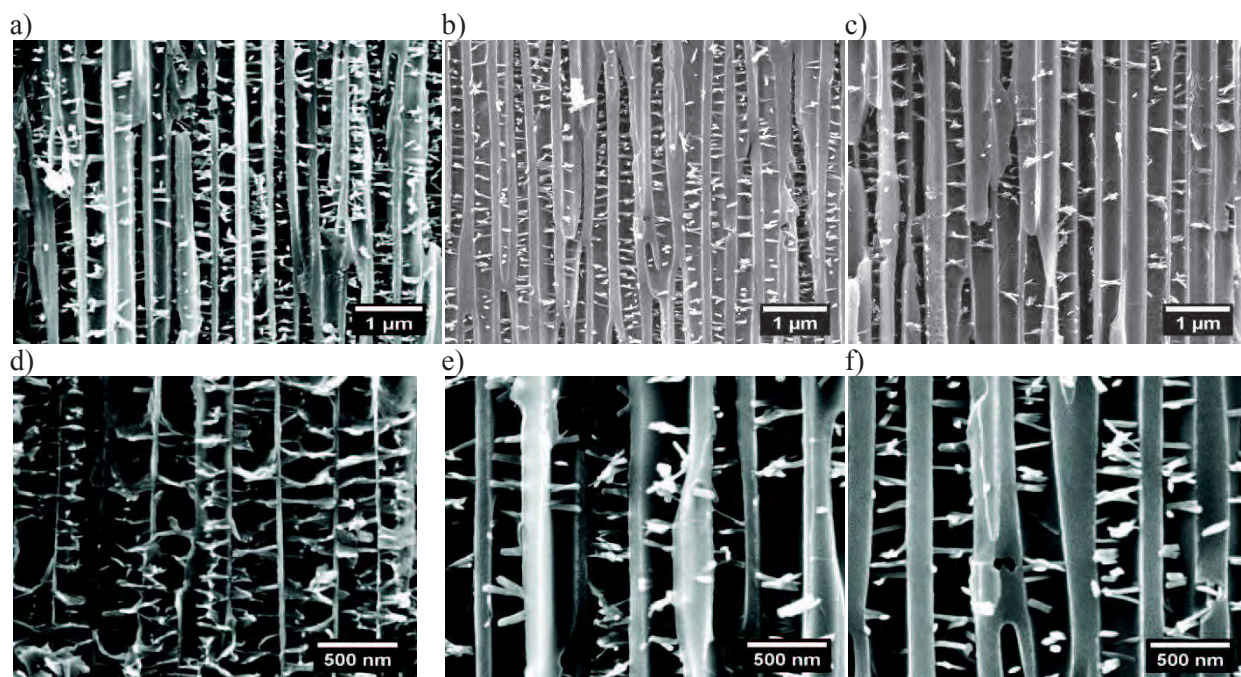


Figure 2.28. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane – NH_2 $n = 6$ cycles : (a) à proximité de la face A, (b) région centrale, et (c) à proximité de la face B. Les images (d-f) correspondent à des zooms des régions montrées dans (a-c).

Des clichés supplémentaires des vues transversales membranes – NH_2 obtenues pour $n = 3$ cycles de filtration sont présentés sur la figure A2.2 en annexes. Les clichés MEB correspondant aux faces A et B des membranes, pour $n = 6$ cycles sont illustrés ci-dessous. Si l'utilisation d'un co-solvant et la fonctionnalisation de la membrane ne modifient pas la morphologie des cristaux, la croissance des cristaux de CuBPDC s'effectue exclusivement au sein des pores de la membrane. Comme en attestent les clichés de microscopie de la figure 2.29, les faces A et B de celle-ci sont exemptes de cristaux de polymère de coordination.

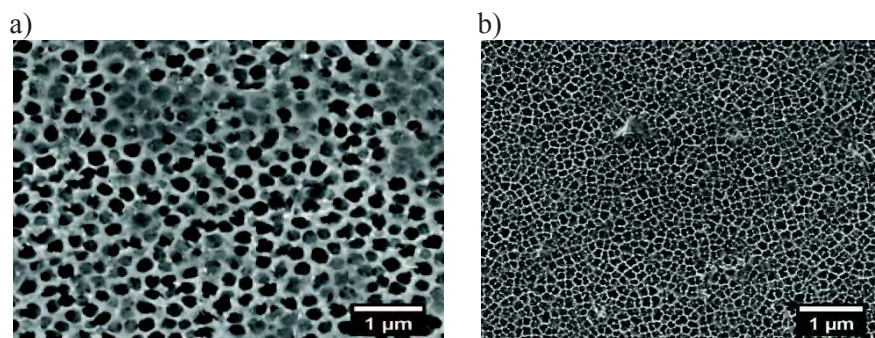


Figure 2.29. Clichés MEB pour les faces A (a) et B (b) d'une membrane – NH₂ pour n = 6 cycles.

La diffraction des rayons X effectuée sur les membranes composites CuBDC et CuBPDC donne des diffractogrammes présentant seulement trois et quatre pics de diffraction entre $2\theta = 2$ et 20° , respectivement. Ces diffractogrammes sont beaucoup plus simples que celui présenté par Shekhah *et al.* pour le matériau massif.³⁸ Ils sont en revanche en parfait accord avec ceux obtenus par les mêmes auteurs lors de la construction de CuBDC et CuBPDC sur des surfaces d'or fonctionnalisées par des SAM-COOH, pour lesquels une orientation préférentielle du PCP par rapport à la surface a été avancée.

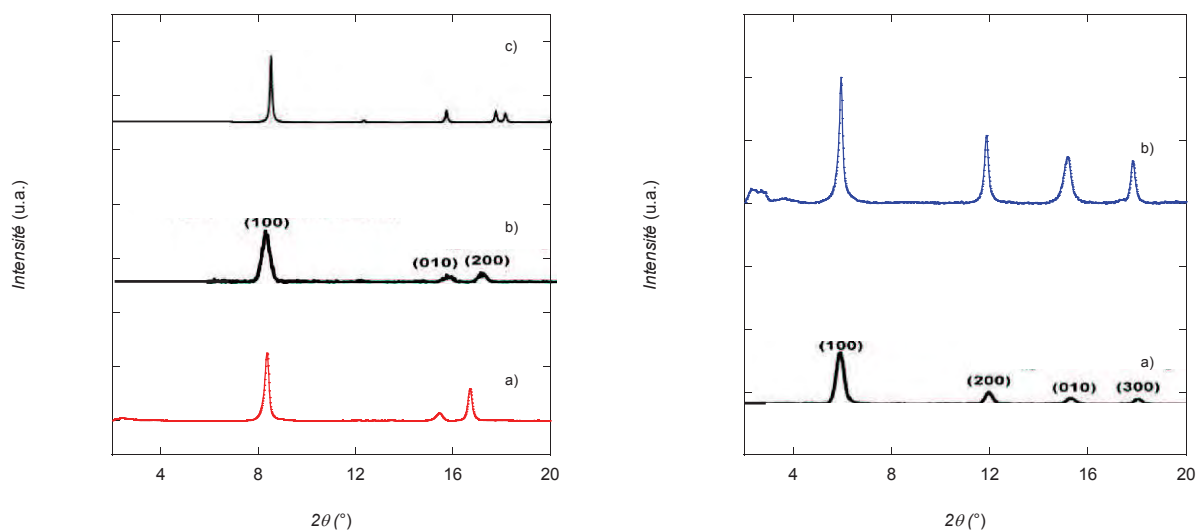


Figure 2.30. A gauche : diffractogrammes RX poudre d'une membrane avec n = 3 cycles (a), de CuBDC construit sur une surface d'or fonctionnalisée, à l'interface d'un SAM (b) et simulé pour le matériau massif CuBDC (c). A droite : diffractogrammes RX de CuBPDC construit sur une surface d'or fonctionnalisée, à l'interface d'un SAM (a), et d'une membrane – NH₂ avec n = 6 cycles.

Ce résultat paraît surprenant eu égard aux caractéristiques de la membrane pour laquelle une orientation préférentielle du PCP semble a priori impossible. Afin d'essayer de l'expliquer, la cristallisation de CuBDC à température ambiante a été envisagée par diffusion lente. Cette technique de cristallisation implique le dépôt d'une solution de H₂-BDC dans

l'éthanol sur une solution de sel métallique dans le même solvant (figure 2.31-a). A l'issue de la diffusion lente, aucun cristal de qualité suffisante n'a pu permettre la résolution de la structure cristallographique. En revanche, une poudre microcristalline de couleur bleue a pu être isolée. La morphologie des cristaux constitutifs de cette poudre est montrée sur la figure 2.31-b ; les cristaux se présentent sous la forme de nano-plaquettes. Les diffractogrammes des rayons X correspondant à cet échantillon est illustrée sur la figure 2.31-c (en noir) où il est comparé à celui de la membrane composite CuBDC. Le diffractogramme présente seulement trois réflexions, attribuables aux plans (100), (010) et (200) du polymère de coordination CuBDC.

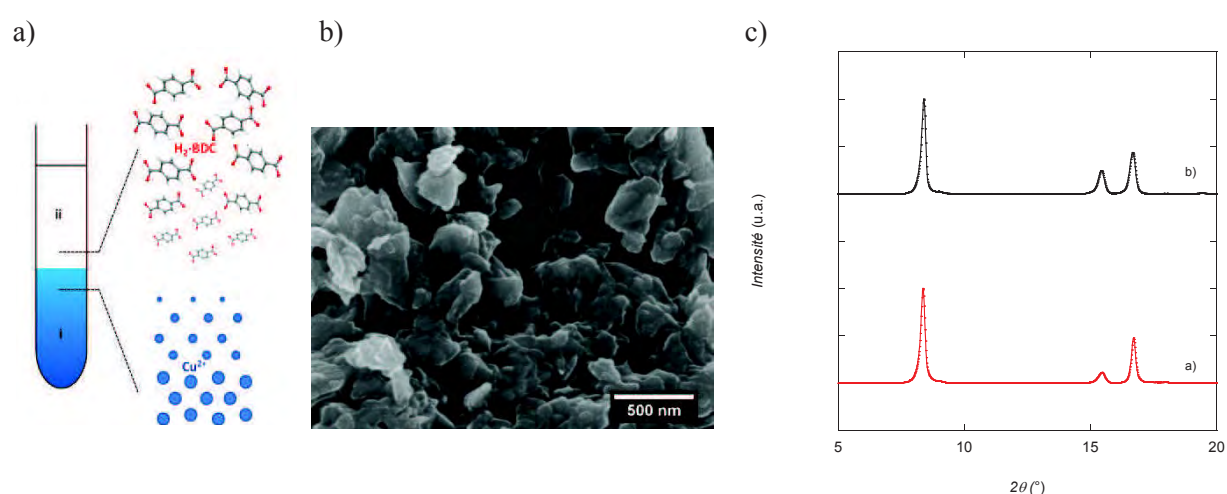


Figure 2.31. Schéma représentant la localisation des couches de réactifs lors de la synthèse de CuBDC en tube par diffusion lente, Les couches i et ii correspondent respectivement à une solution d'acétate de cuivre et une solution d'acide benzenedicarboxylique, dans l'éthanol (a), clichés MEB des cristaux de CuBDC obtenus par diffusion lente (b), et diffractogrammes RX de la membrane – NH₂ avec n = 6 cycles (courbe rouge) et de la poudre microcristalline obtenus par diffusion lente (courbe noire), (c)

Ce résultat montre clairement que la phase se formant dans les membranes n'est rien d'autre qu'une phase obtenue à température ambiante et que la présence de trois pics de diffraction n'est pas imputable à une orientation préférentielle du PCP formé dans les canaux de la membrane.

Dans le but d'évaluer la charge massique en polymère de coordination dans les membranes, les analyses élémentaires du carbone sont données dans le tableau 2.8. Dans ce tableau, les résultats obtenus pour des membranes – NH₂ n = 6 cycles pour les composites CuBDC et CuBPDC sont montrés et comparés à la membrane – NH₂ de référence. La charge massique du polymère de coordination peut être calculée : elle est de 4 % massique pour CuBDC, et de 8 % massique pour CuBPDC.

Echantillon		C %	C % ^[a, b] corrigé	PCP ^[c] à partir de C %
membrane – NH ₂ (n = 0)		0,35		
CuBDC	membrane – NH ₂ (n = 6)	1,60	1,25	3,55*
CuBPDC	membrane – NH ₂ (n = 6)	3,48	3,13	7,81*

Tableau 2.8. Résultats des analyses élémentaires et valeurs des charges massiques en CuBDC et CuBPDC pour les membranes – NH₂ n = 3 et 6 cycles. [a] valeurs moyennes. [b] Valeur corrigée obtenue en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour une membrane – NH₂ à celui trouvé pour une membrane composite. [c] Charge massique en PCP.

Des informations sur la porosité des composites CuBDC et CuBPDC préparés ont été obtenues par des mesures d'adsorption d'azote à 77K.

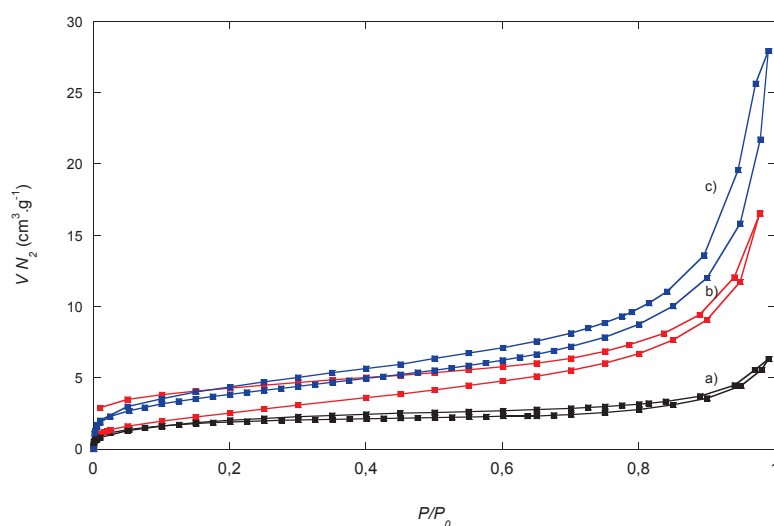


Figure 2.32. Isothermes d'adsorption de N₂ (77K) pour un lot de membranes d'alumine (a), pour un lot de membrane CuBDC (b) et pour un lot de membranes CuBPDC (c).

Comme mentionné plus tôt, les membranes d'alumine sont macroporeuses (diamètre de pores : 200 nm). Elles sont caractérisées par un isotherme de type II caractéristique des solides macroporeux, et une surface spécifique de $6,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. (Figure 2.32-a) Les composites CuBDC et CuBPDC sont caractérisés par un isotherme d'adsorption de N₂ mixte de type II et de type IV en accord avec la présence simultanée des macropores de la membrane et de mésopores, dans lesquels se produit une condensation capillaire de l'azote. Les composites CuBDC présentent une surface spécifique de $9,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure 2.32-b) et les membranes

* Calculé en utilisant les formules $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_2\text{BDC}]$ et $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_2\text{BPDC}]$.

CuBPDC présentent une surface spécifique de $14,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Figure 2.32-c). Les surfaces spécifiques sont faibles mais la différence est tout de même significative par rapport à la membrane seule. L'adsorption de l'azote observée à des pressions relativement élevées ($P/P_0 > 0,7$) dans les composites CuBDC et CuBPDC est caractéristique de l'adsorption interparticulaire. Des valeurs similaires de surface spécifique ont été obtenues récemment par Gascon *et al.* pour des nano-feuillets de CuBDC obtenus par diffusion lente.³⁹

Les mesures BET montrent qu'il n'y a pas de micropore dans le composite mais uniquement des mésopores (adsorption entre les grains). La répartition de la méso et macroporosité pour les deux types de composites est résumée dans le tableau 2.9.

	Composites			
	CuBDC	CuBPDC	Membrane d'alumine	
	S ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	S ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Micropores	-	0	0	0
Mésopores	-	10,9	0	0
Macropores	-	3,2	0,0098	6,8
Total	9,9	14,1	0,0098	6,8

Tableau 2.9. Répartition de la surface spécifique et du volume poreux pour les composites CuBDC et CuBPDC ainsi que pour la membrane d'alumine.

Ces informations démontrent que les matériaux ne présentent pas de microporosités. Ces résultats combinés à ceux déduits du diffractogramme de CuBDC synthétisé par diffusion lente remettent en cause les structures hypothétiquement poreuses de CuBDC et CuBPDC construites par Woll *et al.* sur des surfaces d'or.^{37,38}

IV.2. CuBPDC(NO₂)₂

La mise en forme de CuBPDC(NO₂)₂ a aussi été envisagée. Le ligand H₂-BPDC(NO₂)₂ est obtenu par nitration de l'acide biphenyl-4,4'-dicarboxylique ;⁴⁰ ce ligand nous a été fourni par S. Brandès de l'Université de Bourgogne. Si la distance séparant les groupements carboxylates est identique dans les ligands BPDC²⁻ et BPDC(NO₂)₂²⁻, la présence des groupements NO₂ dans le second, fait que les groupements phényles forment un angle dièdre voisin de 90° dans BPDC(NO₂)₂²⁻ alors que ces mêmes phényles sont pratiquement coplanaires dans BPDC²⁻. L'interconnexion de dimères de cuivre par les ligands

BPDC(NO₂)₂²⁻ génère une architecture tridimensionnelle (figure 2.33-a), présentant une porosité potentielle de 64 % et une surface spécifique de 953 m².g⁻¹. Comme illustré sur la figure 2.33-b, la structure de ce polymère de coordination est interpénétrée une fois. Ces caractéristiques ainsi que la possibilité d'éviter l'interpénétration grâce à la mise en forme,⁴¹ nous ont amené à nous pencher sur la synthèse de ce PCP dans les canaux de la membrane.

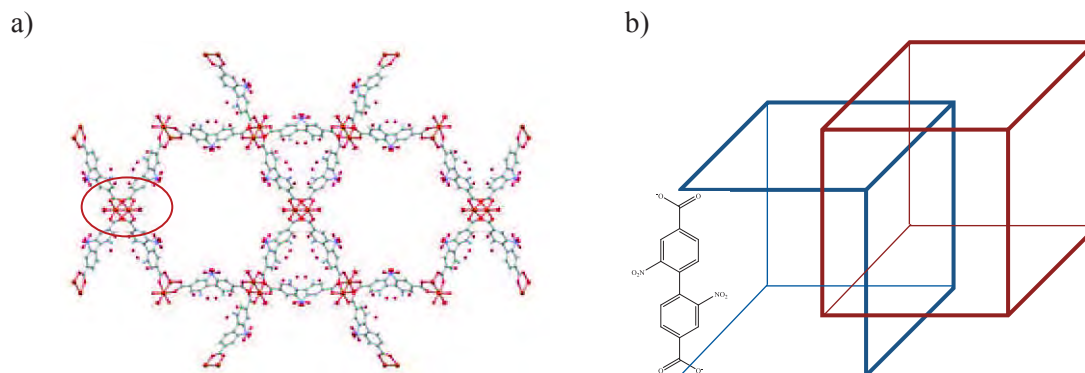


Figure 2.33. a) Réseau obtenu par association des ions Cu(II) et du ligand organique 2,2-dinitrobiphényl-4,4'-dicarboxylique, Le motif roue à aube de cuivre est entouré en rouge. Code couleurs : orange, Cu (II) ; gris, carbone ; rouge, oxygène ; blanc, hydrogène, b) Schéma représentant l'interpénétration du réseau CuBPDC(NO₂)₂.

Le protocole utilisé pour les composites à base de CuBPDC a été utilisé dans le cas de CuBPDC(NO₂)₂. Il est impératif d'utiliser le N,N-diméthylacétamide (DMA), pour accéder à la phase cristalline décrite plus haut. Par conséquent, le DMA a été utilisé comme solvant de réaction en remplacement du diméthylformamide. Le ligand BPDC(NO₂)₂ est obtenu par nitration de l'acide biphényl-4,4'-dicarboxylique (BPDC).⁴⁰ Le protocole expérimental en quatre étapes permettant la synthèse de la membrane composite est rappelé ci-après :

- Cycle court dans un mélange Ethanol 96 % : DMA :
- e) 30 min de filtration de la solution d'acétate de cuivre
- f) 15 min de filtration d'éthanol 96% (étape de lavage)
- g) 30 min de filtration de la solution de H₂-BPDC(NO₂)₂
- h) 15 min de filtration d'éthanol 96% (étape de lavage)

L'évolution de la coloration de membranes – NH₂ obtenues pour n = 3 cycles de filtration est présentée dans le tableau 2.10. Sous sa forme hydratée, CuBPDC(NO₂)₂ présente une couleur bleu-vert. Une décoloration de la membrane du bleu-vert au vert est observée lorsque cette dernière est conservée à l'air.




0 cycle	3 cycles ^a	3 cycles ^b
		

Tableau 2.10. Evolution de la coloration des membranes- NH_2 composites, ^a coloration à l'issue de la synthèse, ^b coloration après 1 jour de synthèse.

Les spectres IR et les diffractogrammes RX enregistrés pour des membranes – NH_2 avec $n = 3$ cycles sont montrés sur la figure 2.34. Ceux-ci sont en accord avec la signature du polymère de coordination $\text{CuBPDC}(\text{NO}_2)_2$. En infrarouge, deux bandes intenses caractéristiques des groupements nitro à 1347 et 1533 cm^{-1} sont observées. Le diffractogramme enregistré sur une membrane immédiatement après sa synthèse est similaire avec celui calculé à partir des données RX sur monocristal. De même, le diffractogramme RX poudre obtenu sur une membrane composite conservée 24 h à l'air confirme la perte de cristallinité du MOF par désolvatation. Les études RX montrent aussi que l'interpénétration n'est pas évitée lors de la mise en forme dans la membrane.

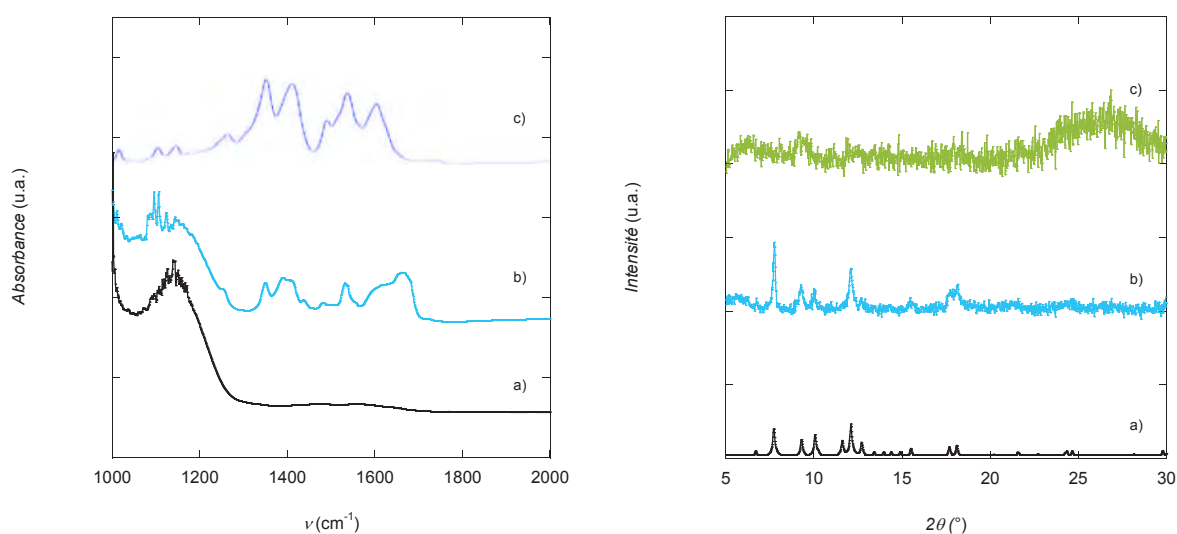


Figure 2.34. A gauche : spectres Infrarouge de Membrane- NH_2 (a), Membrane – NH_2 , $n = 3$ cycles et de $\text{CuBPDC}(\text{NO}_2)_2$ obtenu par synthèse solvothermale (c). A droite : diffractogrammes RX de $\text{CuBPDC}(\text{NO}_2)_2$ (calculé à partir de la structure RX), obtenu par synthèse solvothermale (a), de Membrane – NH_2 , $n = 3$ cycles à l'issue de la synthèse (b) et de Membrane – NH_2 , $n = 3$ cycles après 1 jour de synthèse.

Ces résultats montrent que ce MOF généralement synthétisé à température ambiante par des méthodes solvothermales, se forme également à température ambiante selon notre approche étape-par-étape.

Les clichés correspondant à une membrane composite obtenue à l'issue de $n = 6$ cycles sont montrés sur la figure 2.35. Ils permettent d'affirmer que le polymère de coordination est essentiellement localisé en surface de la face A de la membrane. Le dépôt en surface a une épaisseur de l'ordre de $8\ \mu\text{m}$. Des cristaux sont également présents à l'intérieur des canaux (b) ainsi que sur la face B de la membrane (c).

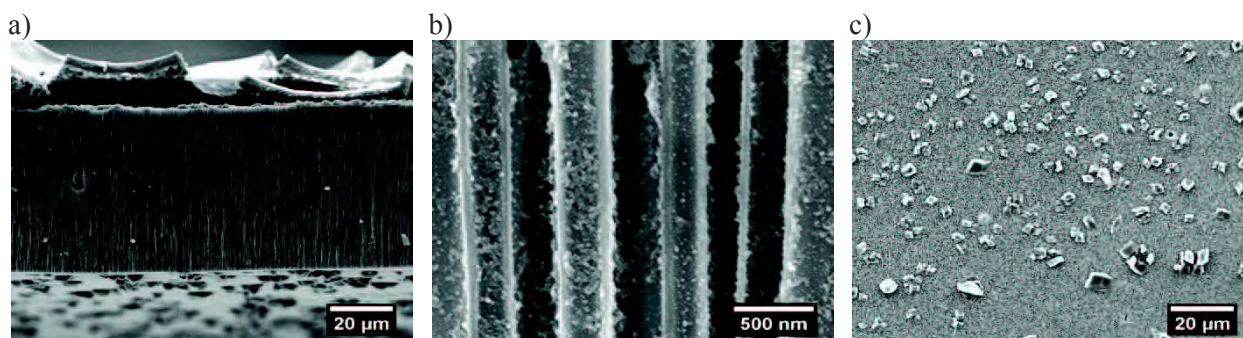


Figure 2.35. Clichés MEB de la tranche d'une membrane montrant le dépôt de $8\ \mu\text{m}$ du MOF $\text{CuBPDC}(\text{NO}_2)_2$ à la surface de la membrane (a), de la région centrale d'une tranche de la membrane (b) et face B de la membrane composite (c).

Les clichés de microscopie montrent que la croissance de ce MOF se fait essentiellement en surface de la membrane et non au sein des pores de cette dernière. Nous n'avons pas cherché à optimiser le protocole de synthèse car le matériau formé correspondait à la phase interpéntrée.

V. Dissolution de la membrane

Pour aller au-delà du composite et obtenir des nanostructures de MOFs, un pré-requis était d'obtenir un film compact et homogène de polymère de coordination poreux recouvrant les pores de la membrane. Parmi les polymères de coordination mentionnés dans ce chapitre, la fonctionnalisation de la membrane combinée à l'utilisation de l'éthanol absolu permet la croissance de HKUST-1 sous forme de films cristallins. En revanche, HKUST-1 est instable en milieu acide et basique. Afin d'explorer les conditions de dissolution de la membrane, il a tout de même été envisagée de dissoudre la membrane composite. Dans la suite de ce chapitre, les conditions permettant cette dissolution et la caractérisation des nano-objets correspondants sont étudiées.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la membrane peut être dissoute en milieu acide ou basique. La figure 2.36 présente le schéma général de dissolution de la membrane. Celui-ci implique 2 étapes, tout d'abord la dissolution de la membrane puis le dépôt sur la grille des objets en résultant éventuellement. Etant donné la composition chimique de HKUST-1 (PCP à base de cuivre), la suspension de nano-objets est déposée sur une grille en nickel afin de pouvoir apprécier la présence de cuivre dans l'échantillon le cas échéant.

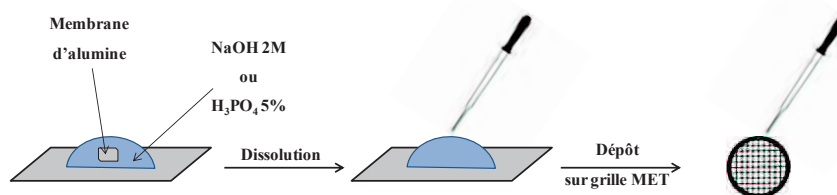


Figure 2.36. Représentation schématique des étapes de dissolution en milieu basique (NaOH) ou acide (H₃PO₄) des membranes composites en vue de la récupération des nanostructures.

V.1. Dissolution de la membrane en milieu basique

L'hydroxyde de sodium à 2M est très souvent utilisé pour la dissolution de membrane d'alumine. L'avantage réside dans le temps de dissolution de la membrane, un temps de 20 min est constaté pour une concentration en hydroxyde sodium de 2M. La figure 2.37 présente les clichés MEB de membrane –NH₂ choisie pour la dissolution (a) puis les clichés MET haute résolution des objets obtenus après dissolution alcaline de la membrane (b). Des nano-fils de 5 nm de diamètre et d'une vingtaine de nanomètre de long sont obtenus.

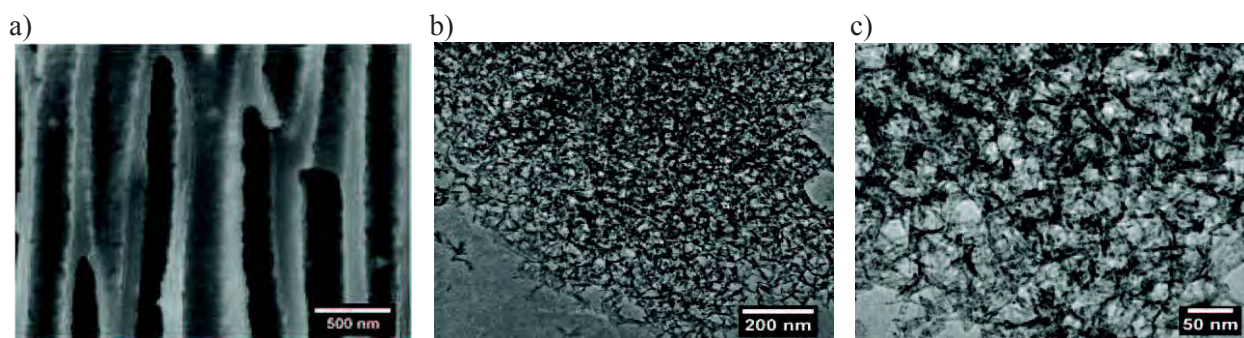


Figure 2.37. Clichés MEB de la tranche (région centrale) d'une Membrane – NH₂ avec n=20 cycles, 1mM (a), Clichés MET après dissolution alcaline (b) et (c) de cette même membrane.

Des analyses EDX et les cartographies correspondantes de ces objets à l'échelle nanométrique (Figure A2.3 et A2.4 en annexes) montrent exclusivement la présence de cuivre et d'oxygène. De plus, les objets observés sont cristallins (Figure A2.5). L'absence de carbone est vraisemblablement en accord avec la formation d'hydroxyde de cuivre lors de la dissolution de la membrane composite en milieu basique.

Ces résultats sont confirmés en immergeant un échantillon de poudre microcristalline de HKUST-1⁴² dans une solution de NaOH à 2 mol.L⁻¹. Les concentrations et les temps d'immersion de la poudre microcristalline sont similaires à ceux décrits précédemment pour la dissolution de la membrane.

Les spectres infrarouges (à gauche) et les diffractogrammes RX poudre (à droite) de la poudre microcristalline HKUST-1 avant et après immersion dans l'hydroxyde de sodium sont donnés sur la figure 2.38. Une comparaison avec le spectre IR de l'hydroxyde de cuivre montre une bonne corrélation, ce qui confirme la formation de Cu(OH)₂ lorsque HKUST-1 est immergé dans l'hydroxyde de sodium. Cette hypothèse est également validée par le diffractogramme RX poudre de l'hydroxyde de cuivre. Ainsi, en milieu basique les ligands organiques BTC³⁻ sont substitués par les ions hydroxydes pour former l'hydroxyde de cuivre (II). Ces résultats sont donc en accord avec les analyses EDX précédentes, qui révèlent la présence exclusive de cuivre et d'oxygène dans l'échantillon.

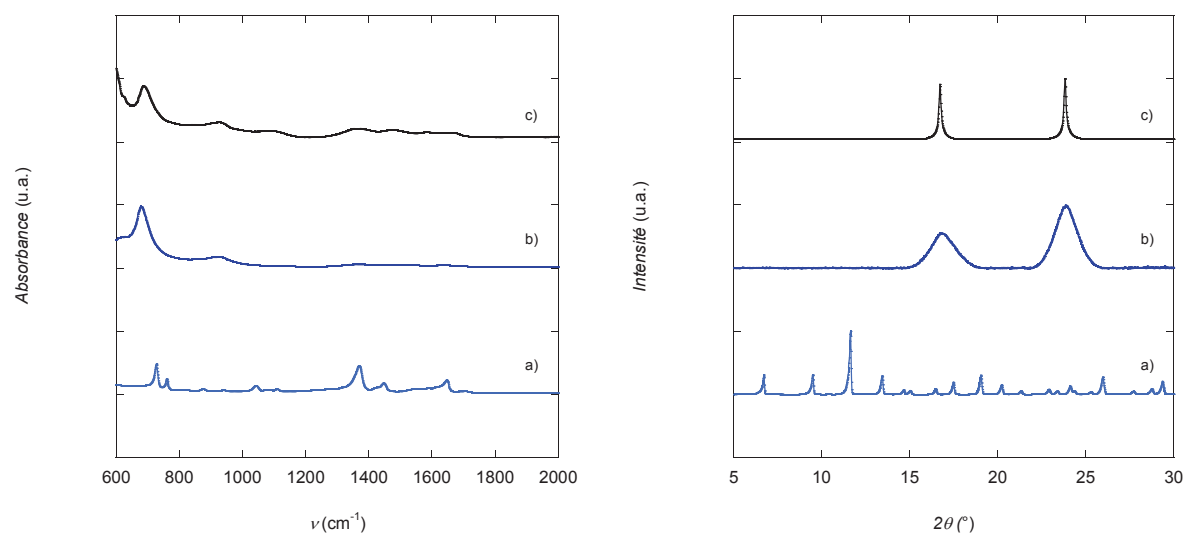


Figure 2.38. Spectres Infrarouge (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) : de HKUST-1 obtenu par synthèse solvothermale (a), de HKUST-1 après immersion 20 min dans NaOH 2M (b), de Cu(OH)₂ (c)

V.2. Dissolution de la membrane en milieu acide

De la même façon, la membrane $-\text{NH}_2$ $n=20$ cycles de la figure 2.39-a a été dissoute en milieu acide. L'acide phosphorique 5% permet de dissoudre la membrane en 8 heures. La dissolution conduit à des objets nano-tubulaires. Une analyse des clichés MET (Figures 2.39-b et 2.39-c) révèle que le diamètre des nanotubes (180 nm) est en accord à celui des pores de la membrane qui leur a donné naissance. Les cartographies correspondant à ces nanotubes (Figure A2.6) montrent la présence des éléments carbone, oxygène et phosphore ; le cuivre est en revanche absent. La présence de phosphore peut être attribuée à un excès d'acide phosphorique ayant servi à la dissolution de la membrane. L'absence de cuivre plaide en la faveur de la formation d'acide benzène tricarboxylique lors de la dissolution acide de la membrane composite.

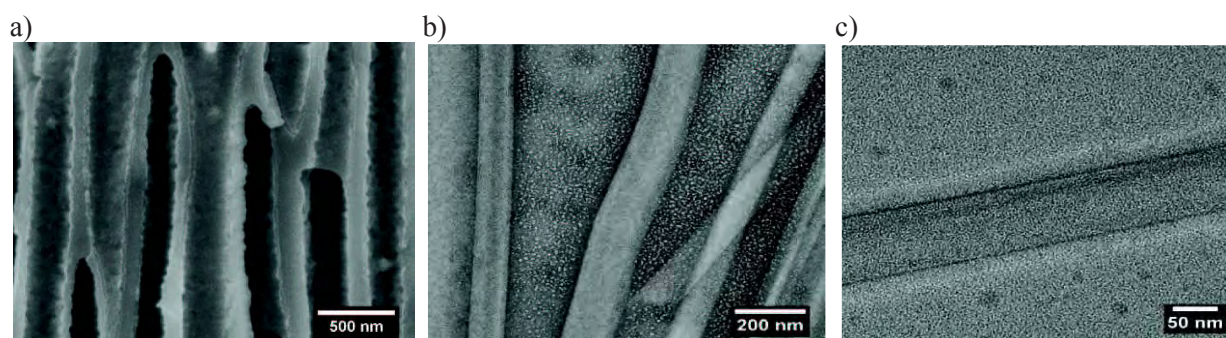


Figure 2.39. Clichés MEB de la tranche (région centrale) d'une Membrane $-\text{NH}_2$ avec $n=20$ cycles, 1mM (a), Clichés MET après dissolution acide (b) et (c) de cette même membrane.

Les spectres infrarouges (à gauche) et les diffractogrammes RX poudre (à droite) de la poudre microcristalline HKUST-1 avant et après immersion dans l'acide phosphorique sont donnés sur la figure 2.40. Le spectre IR est en bon accord avec celui de $\text{H}_3\text{-BTC}$, ce qui conforte l'hypothèse de la formation de cet acide lors du traitement de HKUST-1 par l'acide phosphorique. La cristallisation de l'acide benzène tricarboxylique dans l'acide phosphorique à 5% conduit à l'obtention de monocristaux dont la structure est en accord avec une des phases connues pour cette molécule.⁴³

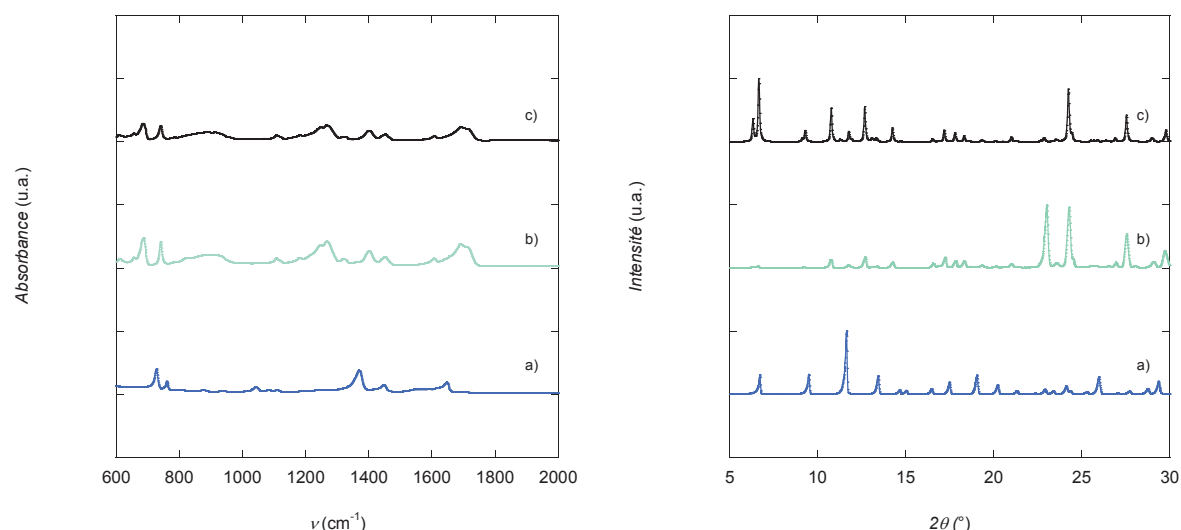


Figure 2.40. Spectres Infrarouge (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) : de HKUST-1 obtenu par synthèse solvothermale (a), de HKUST-1 après immersion 12h dans H_3PO_4 5% (b), de $\text{H}_3\text{-BTC}$ (c)

En conclusion de cette partie, des temps de dissolution de 20 min et de 8h sont nécessaires pour dissoudre la membrane dans l'hydroxyde de sodium ou l'acide phosphorique, respectivement. Comme on pouvait s'y attendre, HKUST-1 ne résiste pas à ces conditions de dissolution. En milieu basique, des nano-fils de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sont obtenus. En milieu acide, des nanotubes d'acide benzène tricarboxylique sont observés.

VI. Conclusions

Ce premier chapitre avait pour but d'étudier l'influence de la fonctionnalisation de la membrane sur la croissance de polymères de coordination poreux à base de cuivre (II).

Dans une première partie, nous avons montré que la fonctionnalisation permettait de contrôler la morphologie du revêtement de HKUST-1 obtenu dans la matrice d'alumine. Cette formation de films est à comparer aux cristaux obtenus en l'absence de fonctionnalisation, dont la taille avoisinait le diamètre des pores. La fonctionnalisation permet une croissance plus contrôlée du PCP dans les pores de la membrane, à raison de 1,12 nm/cycle. Elle permet également d'accroître la charge massique en MOF dans la membrane, qui a été estimée entre 5 % et 11 %, pour $n = 10$ cycles et $n = 30$ cycles, respectivement.

Dans une seconde partie, nous avons étendu notre approche aux polymères de coordination CuBDC, CuBPDC et $\text{CuBPDC}(\text{NO}_2)_2$. Pour les deux premiers, des charges massiques conséquentes, comprises entre 4 % et 8 % ont été obtenues. En revanche, la fonctionnalisation de la membrane ne permet pas de contrôler la morphologie des cristaux

formés dans les canaux. Contrairement à ce qui avait été avancé dans la littérature, les mesures de sorption des ces composites n'ont révélé aucune microporosité. En outre la synthèse du matériau massif CuBDC par diffusion lente a permis de confirmer que la phase formée n'était pas la phase décrite comme poreuse dans les articles faisant office de référence dans le domaine... L'approche étape-par-étape mise en œuvre permet en revanche de former le matériau CuBPDC(NO₂)₂. Le problème lié à la localisation des cristaux de PCP, tant à la surface que dans la membrane, doit très certainement pouvoir être résolue via la post-fonctionnalisation des membranes – NH₂ par un anhydride, afin de décorer les pores avec des groupements – COOH. Des résultats préliminaires (Figures A2.7 et A2.8, en annexes) montrent que cette post-fonctionnalisation est possible. Si ces modifications permettent de contrôler la localisation des cristaux de CuBPDC(NO₂)₂ dans le composite, l'échange du solvant de synthèse par du THF devrait permettre d'améliorer la robustesse du PCP à la désolvatation.

Les essais de dissolution de la membrane d'alumine pour le composite HKUST-1/membrane, en milieu basique ou acide, conduisent à des nano-fils d'hydroxyde de cuivre et à des nanotubes d'acide benzène tricarboxylique, respectivement. Si l'instabilité du MOF dans les conditions de dissolution de la membrane était prévisible, ces expériences donnent des informations précieuses sur les conditions à mettre en œuvre pour dissoudre les membranes.

A l'issue de ces travaux, il apparaît clairement que l'architecture poreuse du MOF cible doit pouvoir être obtenue à température ambiante si l'on souhaite accéder à des composites d'intérêt à partir de notre dispositif expérimental. Aller une étape plus loin et récupérer des nanostructures 1D impose la construction de PCP robustes au milieu acide et/ou basique, tout comme d'atteindre des charges massiques élevées en matériau moléculaire dans les composites. Ces considérations ont motivé le choix du PCP et les travaux développés dans le chapitre III.

Références bibliographiques

- (1) Maksoud, M.; Roques, N.; Brandes, S.; Arurault, L.; Sutter, J.-P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3688.
- (2) Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- (3) Bradshaw, D.; Garai, A.; Huo, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2344.
- (4) Bétard, A.; Fischer, R. A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055.
- (5) Zhuang, J.; Friedel, J.; Terfort, A. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 570.
- (6) Biemmi, E.; Scherb, C.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8054.
- (7) Kang, Z.; Ding, J.; Fan, L.; Xue, M.; Zhang, D.; Gao, L.; Qiu, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *30*, 74.
- (8) Ahmed, A.; Forster, M.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Myers, P.; Zhang, H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3276.
- (9) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- (10) Frantz, R.; Granier, M.; Durand, J.-O.; Lanneau, G. F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9115.
- (11) Li, W.; Zhou, B.; Wang, M.; Li, Z.; Ren, R. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 5402.
- (12) Boissezon, R.; Muller, J.; Beaugeard, V.; Monge, S.; Robin, J. J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35690.
- (13) Plueddemann, E. P. *Silane coupling agents*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (14) An, Y.; Chen, M.; Xue, Q.; Liu, W. *J. Colloid. Interface Sci.* **2007**, *311*, 507.
- (15) Steinle, E. D.; Mitchell, D. T.; Wirtz, M.; Lee, S. B.; Young, V. Y.; Martin, C. R. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2416.
- (16) Corning, D. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2005**, 52.
- (17) Derouet, D.; Forgeard, S.; Brosse, J.-C.; Emery, J.; Buzare, J.-Y. *J. Polym. Sci. A* **1998**, *36*, 437.
- (18) Feichtenschlager, B.; Lomoschitz, C. J.; Kickelbick, G. J. *Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 15.
- (19) Cheng, K.; Landry, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9674.
- (20) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024.
- (21) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- (22) Ameloot, R.; Gobechiya, E.; Uji-i, H.; Martens, J. A.; Hofkens, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2685.
- (23) Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531.
- (24) Jiang, D.; Mallat, T.; Krumeich, F.; Baiker, A. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 602.
- (25) Qiu, L.-G.; Xu, T.; Li, Z.-Q.; Wang, W.; Wu, Y.; Jiang, X.; Tian, X.-Y.; Zhang, L.-D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9487.
- (26) Zhuang, J.-L.; Ceglarek, D.; Pethuraj, S.; Terfort, A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1442.
- (27) <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688614?lang=fr®ion=FR> (consulté le 01/04/2015)
- (28) Maksoud, M., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse 3, 2013.
- (29) Shekhah, O.; Wang, H.; Kowarik, S.; Schreiber, F.; Paulus, M.; Tolan, M.; Sternemann, C.; Evers, F.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118.
- (30) Shekhah, O.; Wang, H.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5038.
- (31) Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1337.
- (32) Munuera, C.; Shekhah, O.; Wang, H.; Woll, C.; Ocal, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257.
- (33) Mori, W.; Inoue, F.; Yoshida, K.; Nakayama, H.; Takamizawa, S.; Kishita, M. *Chem. Lett.* **1997**, 1219.
- (34) Carson, C. G.; Brunnello, G.; Lee, S. G.; Jang, S. S.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2140.

- (35) Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Inoue, K.; Takahashi, K.; Kobayashi, H.; Vilminot, S.; Kurmoo, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5949.
- (36) Carson, C. G.; Hardcastle, K.; Schwartz, J.; Liu, X.; Hoffmann, C.; Gerhardt, R. A.; Tannenbaum, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2338.
- (37) Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Brase, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; Mullen, K.; Magdau, I.-B.; Heine, T.; Woll, C. *Sci. Rep.* **2012**, *2*.
- (38) Arslan, H. K.; Shekhah, O.; Wieland, D. C. F.; Paulus, M.; Sternemann, C.; Schroer, M. A.; Tiemeyer, S.; Tolan, M.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8158.
- (39) Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X.; Gascon, J. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48.
- (40) Dau, P. V.; Cohen, S. M. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 9304.
- (41) Shekhah, O.; Wang, H.; Paradinas, M.; Ocal, C.; Schupbach, B.; Terfort, A.; Zacher, D.; Fischer, R. A.; Woll, C. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 481.
- (42) Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 121.
- (43) Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*, 5.

Chapitre III

Chapitre III

Croissance du polymère de coordination microporeux ZIF-8 dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : Du composite aux nanostructures de ZIF-8

I.	Caractéristiques de ZIF-8	105
II.	Mise en forme et structuration du PCP ZIF-8 : précédents bibliographiques ...	108
III.	Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux.....	110
	III.1. Influence du ratio M : L et de la fonctionnalisation de la membrane.....	111
	III.2. Influence de l'étape de lavage intermédiaire	114
	III.3. Influence de la concentration en réactifs	117
	III.4. Influence du nombre de cycles	119
IV.	Membrane fonctionnalisée à l'APTES traitée suivant une approche étape par étape en mode dynamique : caractérisations pour n= 6 cycles	120
V.	Propriétés de sorption des composites	122
	V.1. Adsorption de l'azote à 77K	122
	V.2. Evaluation du diamètre des pores et de la charge massique en ZIF-8.....	123
	V.3. Estimation de la microporosité	125
VI.	Obtention de nanostructures de ZIF-8 par dissolution de la membrane d'alumine.....	126
	VI.1. Stabilité chimique du PCP en milieu basique	126
	VI.2. Dissolution de la membrane et caractérisations des nanostructures de ZIF-8 ..	128
	VI.2.1. Dissolution de la membrane	128
	VI.2.2. Caractérisations morphologiques	128
	VI.2.3. Caractérisations chimiques	131

VII. Conclusions	133
-------------------------------	------------

Références bibliographiques	135
-----------------------------------	-----

Chapitre III

Croissance du polymère de coordination microporeux ZIF-8 dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : Du composite aux nanostructures de ZIF-8

Dans ce troisième chapitre, nous étendons notre approche à la mise en forme de polymères de coordination à base de zinc, et plus particulièrement aux polymères de coordination microporeux appartenant à la famille des ZIFs (de l'anglais : *Zeolitic Imidazolate Frameworks*). Outre leur caractère poreux, ces matériaux moléculaires présentent une bonne stabilité chimique en milieu basique, ce qui permet d'envisager d'obtenir des nanostructures à l'issue de la dissolution de la membrane d'alumine. Dans ce chapitre, une première partie dresse un état des lieux rapide des précédents bibliographiques concernant la mise en forme et la structuration du ZIF choisi, ZIF-8. L'influence des paramètres opératoires tels que le ratio métal : ligand, la concentration, le nombre de cycles, la présence éventuelle d'une étape de lavage intermédiaire sur la quantité de ZIF formés dans les canaux de la membrane sera ensuite discutée. La dernière partie est consacrée aux nanostructures auto-supportées de ZIF-8 isolées après élimination de la matrice.

I. Caractéristiques de ZIF-8

Les ZIFs sont des polymères de coordination poreux dont les premiers exemples ont été décrits par Yaghi *et al.* en 2006.¹ Ils sont construits par assemblage d'ions métalliques comme Zn^{2+} ou Co^{2+} et de ligands organiques de type imidazolate. Leur cristallinité, leur microporosité, leur surface spécifique importante, et leur stabilité thermique et chimique,¹⁻³ confèrent à ces matériaux des propriétés remarquables qui permettent d'envisager des applications en stockage de gaz,⁴ séparation,⁵ catalyse⁶ et leur utilisation comme capteur chimique.⁷

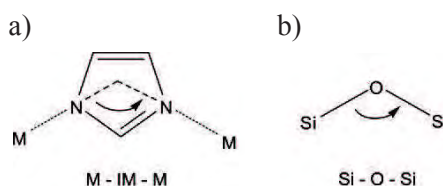


Figure 3.1. Angle M-IM-M dans les ZIFs (a) et Si-O-Si dans les zéolithes (b).

Dans ces matériaux, les angles entre les liaisons M-N dans les motifs M-IM-M (IM désigne le ligand imidazolate) sont analogues aux angles Si-O-Si rencontrés dans les zéolithes (Figures 3.1-a et 3.1-b, respectivement). Pour cette raison, la topologie des ZIFs est souvent décrite par des jeux de lettres capitales par analogie avec les solides inorganiques microporeux. Depuis une dizaine d'années, plus de 90 structures de ZIFs ont été reportés dans la littérature, quelques exemples représentatifs de ces architectures sont illustrés sur la figure 3.2.

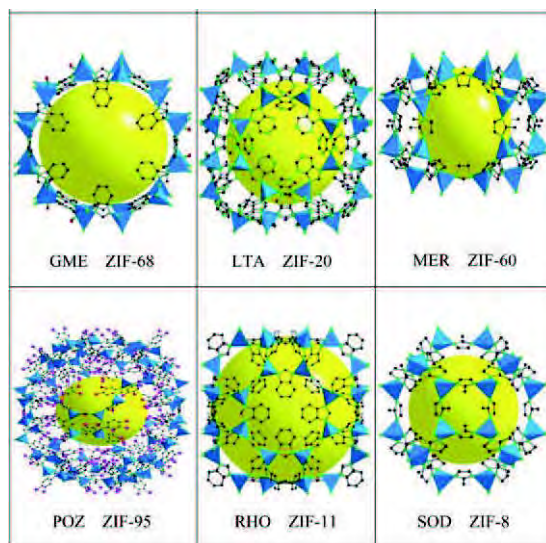


Figure 3.2. Exemples de structures de ZIF (les trois lettres capitales ont pour signification le code de la structure associé à la topologie du ZIF).

Le ZIF-8 [$\text{Zn}(\text{MeIm})_2$, avec MeIm = 2-méthylimidazolate] a été choisi comme modèle pour la mise en forme de polymère de coordination poreux à base de zinc dans les membranes d'alumine pré-fonctionnalisées. Ce ZIF est stable thermiquement et chimiquement vis-à-vis de la majorité des solvants organiques ainsi qu'en milieu basique concentré.¹ Il est caractérisé par une structure de type sodalite (SOD) avec des cavités de 11,6 Å (sphères jaunes, figures 3.3-b et 3.3-c) et de plus petites ouvertures de 3,4 Å (sphère orange, figure 3.3-b). Selon le site de BASF, les surfaces spécifiques de ce matériau sont comprises entre 1300 et 1800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, suivant les méthodes de synthèse utilisées pour l'obtenir et les conditions d'activation du matériau.⁸

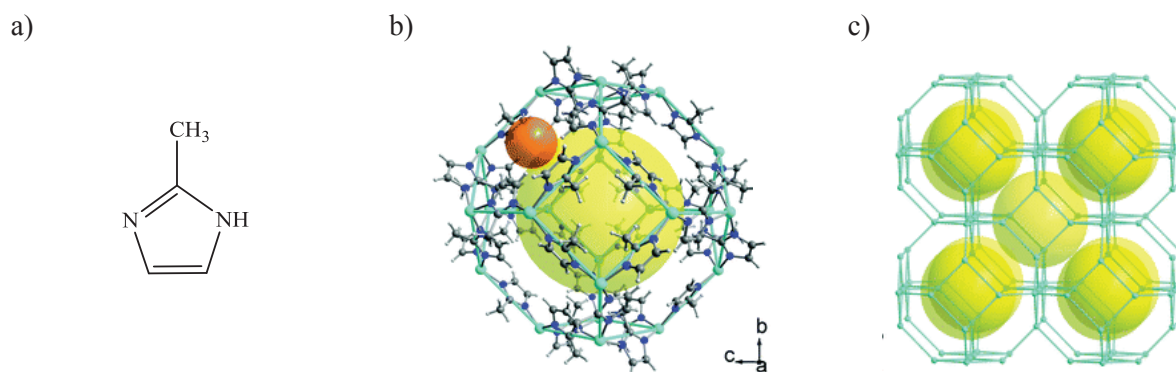


Figure 3.3. Ligand 2-méthylimidazole utilisé pour la construction de ZIF-8 (a), structure de ZIF-8 représentant l'association du zinc avec les ligands imidazolates (b, la sphère jaune a un diamètre de 12 Å et la sphère orange a un rayon de 3,4 Å). Représentation de la topologie sodalite (c).^{1, 8}

Les ZIFs sont généralement préparés par synthèse hydro/solvothermale dans l'eau ou des solvants organiques, respectivement, avec des températures de synthèse allant de la température ambiante⁹ à plus de 200°C, et des temps de synthèse de quelques heures à plusieurs jours. Le développement rapide de ces matériaux a vu émerger de nouvelles techniques de synthèse. (Figure 3.4)

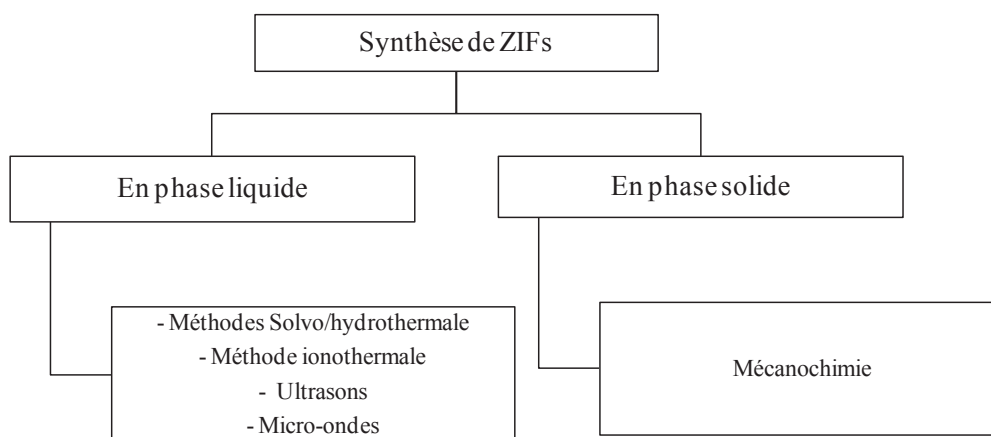


Figure 3.4. Principales méthodes de synthèse pour la préparation de ZIFs.

Récemment, la synthèse ionothermale a permis de préparer cette famille de matériau.^{10,11} En 2010, Morris *et al.* ont reporté pour la première fois la synthèse d'une série de ZIFs, dont ZIF-8, par méthode ionothermale, en utilisant le liquide ionique commercial 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide.¹² Les ZIFs peuvent être également préparés par micro-ondes¹³ ou ultrasons. Cette dernière méthode a permis à Cho *et al.* d'obtenir le matériau ZIF-8 dans le DMF, en présence de NaOH et de TEA.¹⁴ Enfin, des méthodes de synthèse en phase solide ont été utilisées pour la préparation de ZIFs. Ainsi,

Tanaka *et al.* ont préparé, en 2013, des nanoparticules de ZIF-8 selon la méthode de synthèse mécanochimique.¹⁵

II. Mise en forme et structuration du PCP ZIF-8 : précédents bibliographiques

Une attention particulière a été portée sur la mise en forme et la structuration des ZIFs. Pour ce qui est de ZIF-8, plusieurs approches ont été utilisées pour contrôler la croissance de ce matériau sur différents substrats. La première consiste à disséminer des germes de ZIF sur le substrat, avant la croissance ultérieure du matériau. Cette approche permet un contrôle de la croissance des cristaux à la surface du substrat. En 2014, Wang *et al.* l'ont utilisée pour construire des composites ZIF-8/membrane d'alumine.¹⁶ Pour ce faire, une membrane d'alumine commerciale semblable à celle utilisée dans le cadre de cette thèse, est immergée dans une solution contenant le sel métallique, le ligand organique et de l'hydroxyde d'ammonium. Les germes de ZIF formés en surface (Figure 3.5-b) permettent ensuite la croissance de ZIF-8 sur les faces de la membrane, par traitement solvothermal de cette dernière en présence de nitrate de zinc et de ligand organique (Figure 3.5-c). Ces membranes composites possèdent de bonnes performances dans la séparation de molécules gazeuses. Cette technique a aussi été mise à profit par Jin *et al.* pour la croissance du matériau ZIF-8 à l'intérieur de fibres céramiques de 1,3 mm de diamètre.¹⁷

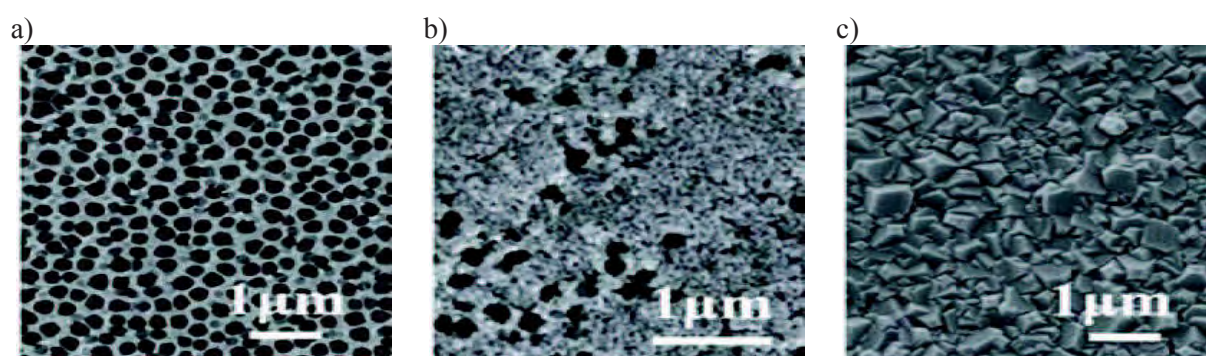


Figure 3.5. Clichés MEB de la face A de la membrane d'alumine (a), après synthèse de germes (b) et après croissance de ZIF-8 (c).¹⁶

La deuxième approche consiste à déposer au préalable une couche d'oxyde de zinc (ZnO) sur le substrat.¹⁸ Celle-ci est convertie en ZIF-8 par traitement solvothermal dans une solution contenant uniquement le ligand organique. Cette approche a été utilisée avec succès par Khaletskaia *et al.* en 2014 pour la fabrication de ZIF-8 sur des substrats de silicium.¹⁹

C'est également cette dernière stratégie qui a permis dernièrement à Julbe *et al.* de préparer des membranes ZIF-8/alumine²⁰ et des nanofibres composites ZIF-8/polyacrylonitrile (PAN), (Figure 3.6).²¹ Pour ce faire, les nanofibres sont générées en quelques minutes par la technique d'électrospinning. Ce procédé consiste en l'élaboration de membranes non-tissées nanofibreuses (diamètre des fibres 250 ± 50 nm) à partir de solutions de polymères ou de polymères à l'état fondu. Une couche mince de ZnO est déposée par ALD. La couche d'oxyde de zinc est ensuite convertie en ZIF-8 par traitement solvothermal assisté par micro-ondes dans une solution de 2-méthylimidazole dans le méthanol.

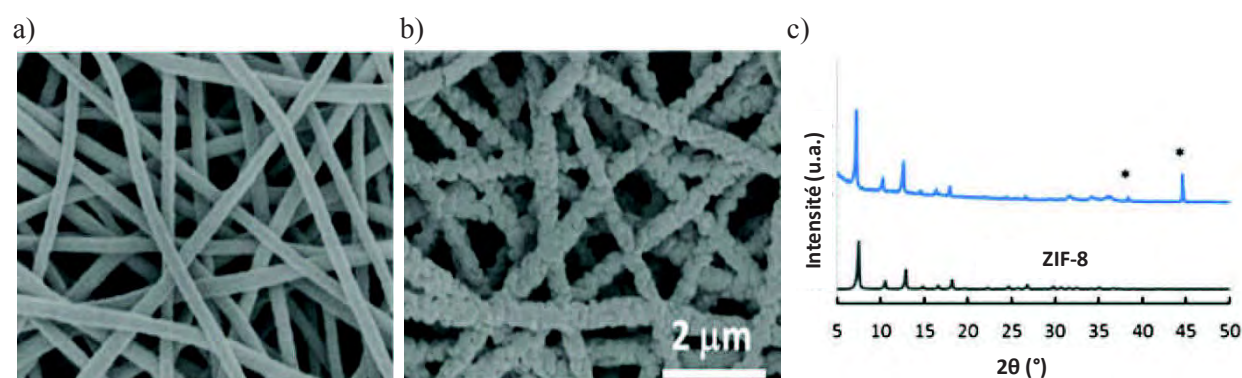


Figure 3.6. Clichés MEB des nanofibres de PAN : après dépôt de la couche d'oxyde de zinc (a), composites PAN/ZnO/ZIF-8 (b) et diffractogrammes des composites obtenus montrant la présence de ZnO et de ZIF-8, les pics marqués de (*) sont imputables au support utilisé pour la mesure.²¹

La troisième approche consiste en la croissance étape-par-étape du matériau moléculaire sur un substrat. Cette approche a été explorée par Shekhah *et al.* afin de contrôler la croissance de films de ZIF-8 dans des silices²² ou des alumines poreuses.²³ Un protocole à quatre étapes impliquant l'immersion de la mousse de silice mésoporeuse dans des solutions de réactifs (c.-à-d., nitrate de zinc et 2-méthyl imidazole, respectivement) et dans des solutions de lavage a été mis en œuvre, à température ambiante, pour y parvenir (Figure 3.7).

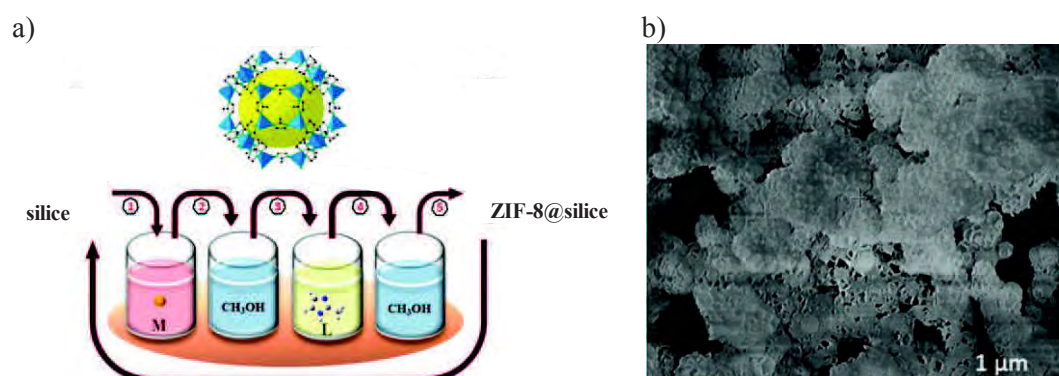


Figure 3.7. Représentation schématique pour la méthode étape-par-étape utilisée par Shekhah *et al.* pour la préparation de ZIF-8@silice mésoporeuse (a) Cliché MEB de ZIF-8@silice mésoporeuse après 10 cycles.²²

Cette stratégie conduit néanmoins à la formation de films hétérogènes à la surface des substrats utilisés.

Une alternative est d'utiliser des surfaces fonctionnalisées ou SAMs. La fonctionnalisation a pour vocation de favoriser l'interaction du ZIF avec la surface. Des organosilanes sont généralement utilisées pour fonctionnaliser la surface de manière covalente,^{24,25} et l'APTES, utilisé dans le chapitre II, a largement été employé. Très récemment, Zhang *et al.* ont utilisé des supports tubulaires (diamètre externe : 630 μm , diamètre interne : 530 μm , longueur : 150 mm) pré-fonctionnalisés par cette molécule pour la croissance de ZIF-8.²⁶ Un dispositif de filtration analogue à celui de notre équipe leur permet de préparer en 6h et à 333 K, des films compacts et homogènes de ZIF-8 d'une épaisseur de 3,4 μm . Les composites correspondants trouvent des applications comme support de chromatographie en phase gazeuse. Suivant une approche comparable, Hu *et al.* ont préparé des films orientés de ZIF-8 d'épaisseur contrôlable à la surface d'électrodes, en travaillant à température ambiante.²⁷ Ces résultats sont illustrés sur la figure 3.8.

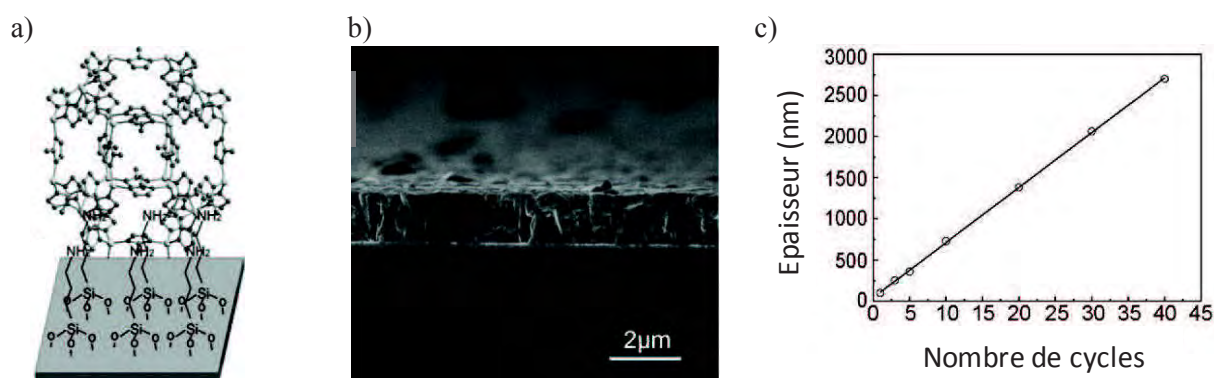


Figure 3.8. Fabrication de films de ZIF-8 à la surface des électrodes (a), Épaisseur de film pour 20 cycles d'immersion (b) et graphe représentant l'épaisseur du film de ZIF-8 en fonction du nombre de cycle appliqué (c).²⁷

Nos résultats relatifs à la mise en forme et la structuration de ZIF-8 selon une approche étape-par-étape dynamique sont présentés dans la suite de ce chapitre.

III. Approche étape-par-étape en mode dynamique : influence des paramètres expérimentaux

Un protocole de synthèse étape-par-étape dynamique impliquant quatre étapes de filtration et identique à celui utilisé dans le chapitre II a d'abord été envisagé. Les travaux de recherche de Shekhah *et al.*²² permettant la mise en forme de ZIF-8 à la surface et à l'intérieur

de mousses de silice mésoporeuses (c.-à-d., 5 mM) nous ont servi de référence pour choisir la concentration des réactifs. Ainsi, lors de nos études préliminaires, toutes les expériences pour la préparation des membranes composites de ZIF-8 ont été réalisées avec des solutions préparées dans le méthanol, avec des membranes –NH₂, et des concentrations en réactifs de 5 mM et selon des cycles de filtration de 1h30. Les différentes étapes de ces cycles sont détaillées ci-dessous :

- Cycle à 4 étapes dans le méthanol :
 - a) 30 min de filtration de la solution de nitrate de zinc
 - b) 15 min de filtration de la solution de lavage (méthanol pur)
 - c) 30 min de filtration de la solution de 2-méthylimidazole
 - d) 15 min de filtration de la solution de lavage (méthanol pur)

Dans ces conditions, aucune bande caractéristique de ZIF-8 n'est mise en évidence par infrarouge pour les membranes d'alumine sur lesquelles ont été appliquées $n = 15$ cycles. Les travaux de Gao *et al.* publiés en 2013 nous ont alors amené à réfléchir sur le rôle que pouvait avoir la concentration sur la croissance du polymère de coordination.²⁸ Dans l'article en question, des concentrations plus importantes en sels métalliques (100 mM) et en ligands organique (200 mM) ont été utilisées pour faire croître ZIF-8 sur des substrats de polymère. Adoptant ces concentrations pour les réactifs, nous avons vérifié l'influence du ratio métal : ligand (M : L) sur la phase cristalline obtenue a aussi été étudiée.

III.1. Influence du ratio M : L et de la fonctionnalisation de la membrane

Pour un ratio métal : ligand de 1 :2 et une concentration en sel métallique de 100 mM, des bandes en accord avec les bandes caractéristiques de ZIF-8 apparaissent à l'issue de 15 cycles de filtration. Les spectres infrarouges correspondants sont montrés sur la figure 3.9 et l'attribution des principales bandes caractéristiques de ZIF-8 est détaillée dans le tableau 3.1.

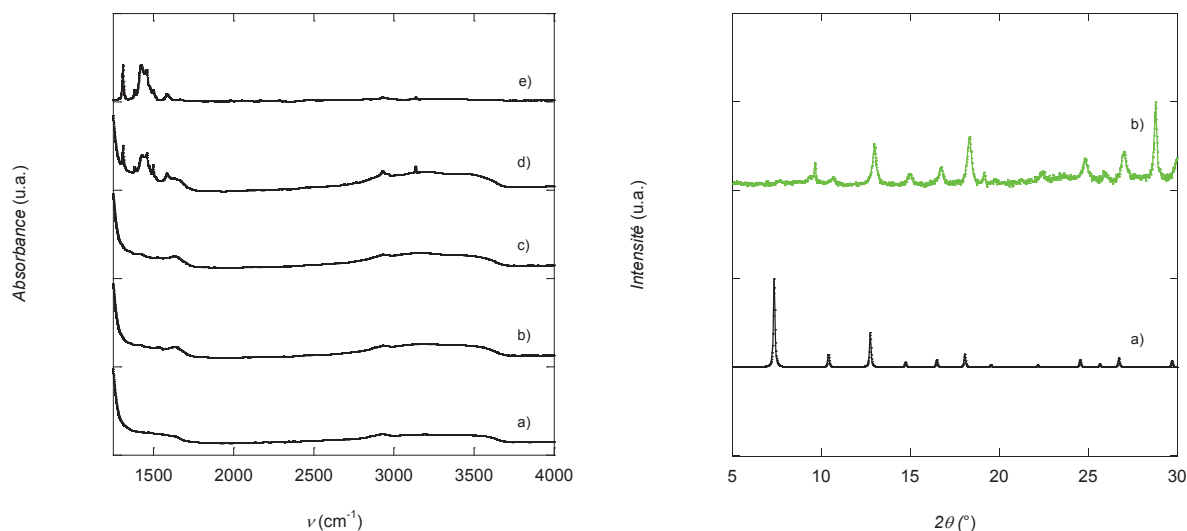


Figure 3.9. A gauche : Evolution du spectre infrarouge en fonction du nombre de cycle à 4 étapes appliqués sur une membrane – NH₂ (a), 5 cycles (b), 10 cycles (c), 15 cycles (d), ZIF-8 (e). A droite : Diffractogrammes RX poudre pour ZIF-8 (simulé à partir de la structure RX) (a), pour une membrane – NH₂ composite avec n = 6 cycles obtenues en faisant varier le ratio métal : ligand, (b) 1 : 2.

En plus des bandes imputables à la membrane, les bandes IR à 1588 cm⁻¹ sont attribuables aux élongations C=N du ligand imidazole. Les bandes à 2930 et 3135 cm⁻¹ correspondent aux élongations C-H aliphatique et aromatique, respectivement.²⁹ Enfin, les bandes intenses et larges entre 1350 et 1500 cm⁻¹ sont associées à l'élongation des liaisons du cycle imidazole. Même si l'infrarouge est en faveur de la formation de ZIF-8, nous avons alors vérifié la pureté et la phase du matériau formé par diffraction des rayons X.

Position (cm ⁻¹)	Attribution	Position (cm ⁻¹)	Attribution
2800-3600	OH	1588	C = N
3135	C – H _{Ar.}	1558, 1475	Al = O
2930	C – H _{Aliph.}	1350-1500	cycle

Tableau 3.1. Position et attribution des bandes de vibration observées en infrarouge.

Le diffractogramme enregistré pour la membrane composite correspondante (ratio métal : ligand de 1 : 2) est comparé au diffractogramme calculé pour ZIF-8 sur la figure 3.9 de droite. Une phase différente de celle attendue est observée pour un ratio de concentrations 1 : 2.

Afin d'étudier l'influence éventuelle du ratio métal : ligand sur la phase formée, des membranes composites ont été préparées pour des ratios métal : ligand de 1 : 4, 1 : 6 et 1 : 8,

respectivement. Les diffractogrammes obtenus dans chaque cas sont donnés sur la figure 3.10 où ils sont comparés au diffractogramme de poudre de ZIF-8 calculé à partir de la structure RX du matériau.

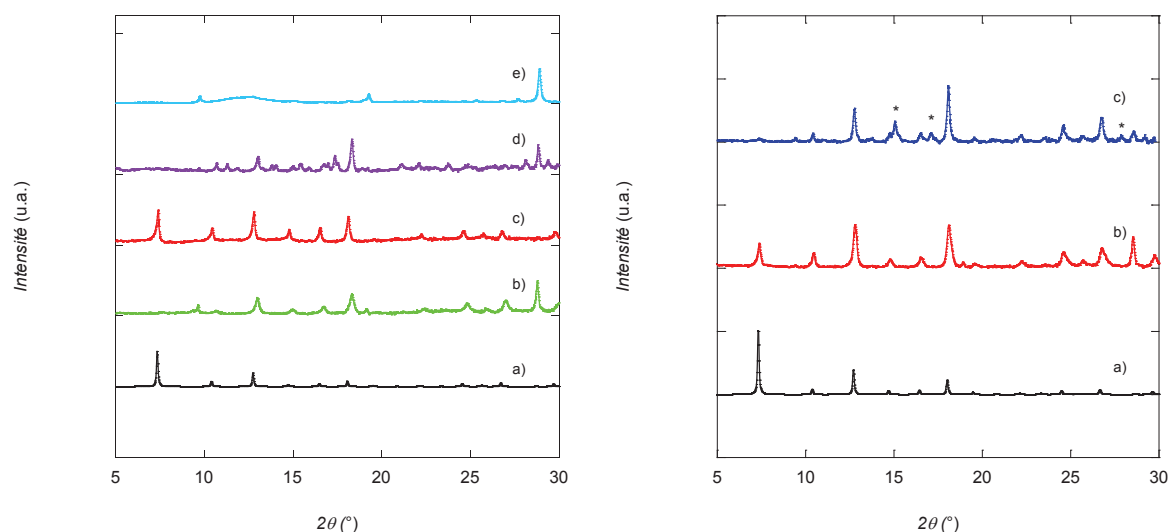


Figure 3.10. A gauche : diffractogrammes RX poudre pour ZIF-8 (a), pour une membrane – NH₂ composite avec n = 6 cycles obtenues en faisant varier le ratio M : L, (b) 1 : 2 (b), 1 : 4 (c), 1 : 6 (d) et 1 : 8. A droite : diffractogrammes RX poudre pour (a) ZIF-8 (calculé à partir de la structure RX), (b) pour une membrane – NH₂ (b) et pour une membrane à l'état de réception (c) avec n = 6 cycles à 3 étapes.

Seul le ratio 1 : 4 conduit de façon sélective à la phase souhaitée. Des phases inconnues et/ou des mélanges sont formées pour les ratios 1 : 6 et 1 : 8. A noter qu'un ratio M : L supérieur à 1 : 2 est également nécessaire à Schneider *et al.* pour la préparation de particules de ZIF-8 à température ambiante à partir de diverses sources de zinc.³⁰ La figure 3.10 de droite met quant à elle en évidence que la fonctionnalisation de la membrane est une étape nécessaire pour obtenir une phase pure de ZIF-8. Des clichés MEB des membranes correspondantes sont illustrés en annexes (Figure A3.1).

Les clichés MEB obtenus pour une membrane-NH₂ traitée à hauteur de 15 cycles pour un ratio Métal : Ligand de 1 : 4 sont donnés sur la figure 3.11. Ils montrent que les cristaux de polymère de coordination présentent une taille comprise entre 50 et 100 nm, et qu'ils se répartissent de manière inhomogène dans toute l'épaisseur de la membrane. Leur nombre est beaucoup plus important à proximité de la face de sortie de la membrane (clichés c et f).

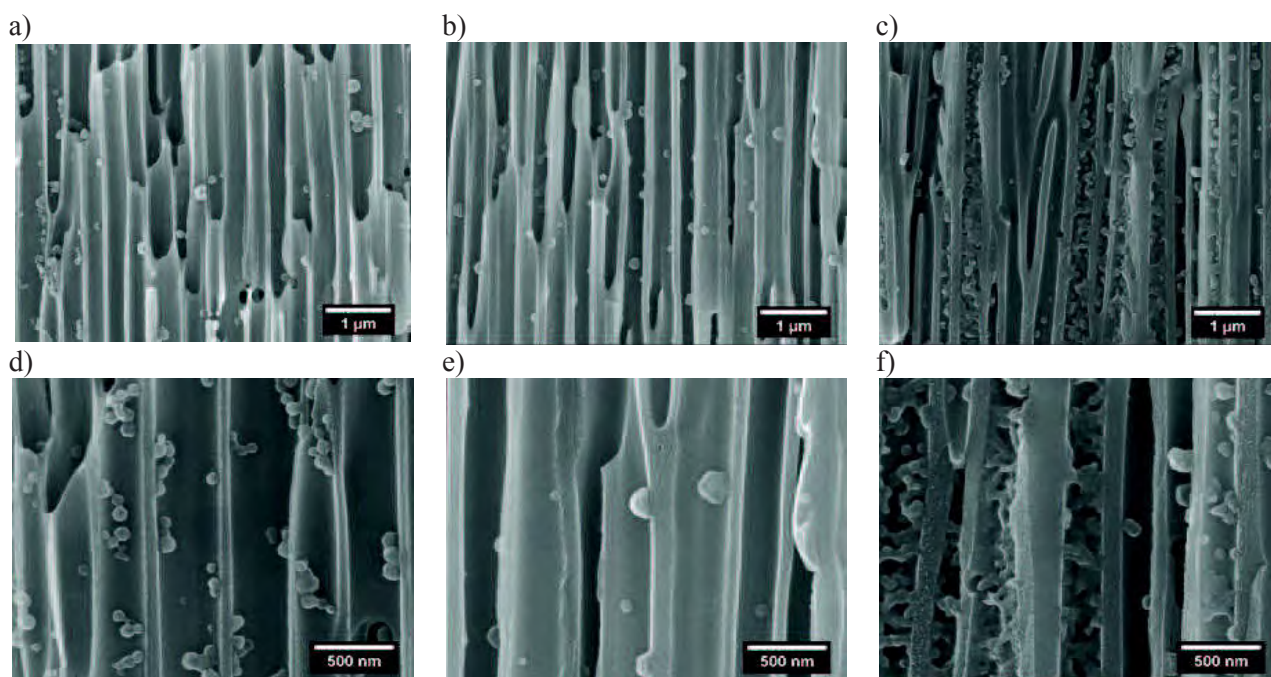


Figure 3.11. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane- NH_2 avec $n = 15$ cycles à 4 étapes de filtrations : (a) à proximité de la face A, (b) région centrale, et (c) à proximité de la face B. Les images (d-f) correspondent à des zooms des régions montrées dans (a-c).

Les clichés de microscopie montrent clairement que ZIF-8 se forme préférentiellement vers la face de sortie de la membrane, ce qui traduit que le sel de zinc est expulsé vers la face B (face de sortie) de la membrane lors de l'étape de lavage intermédiaire.

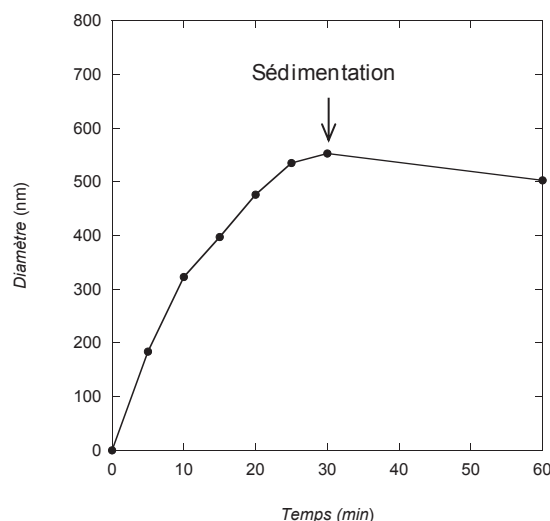
Afin d'augmenter la charge massique en ZIF-8 et d'améliorer la répartition des cristaux tout le long des canaux de la membrane, nous avons envisagé de supprimer l'étape de lavage intermédiaire.

III.2. Influence de l'étape de lavage intermédiaire

Supprimer cette étape de lavage intermédiaire revient à mettre en contact les solutions de réactifs entrant dans la composition du ZIF. Avant d'envisager cette solution, nous nous sommes assuré que le mélange direct de 2-méthylimidazole et de nitrate de zinc, en stœchiométrie 1 : 4, conduit à la phase souhaitée (voir en annexes la figure A3.2 pour le spectre IR et le diffractogramme RX correspondants). Ce point capital vérifié, des mesures de diffusion de la lumière (DLS) ont été effectuées afin d'étudier la taille des particules formées lors du mélange des réactifs et l'évolution de leurs tailles en fonction du temps. Des conditions (concentrations, ratio métal : ligand) similaires à celles déterminées en III.1 ont été mises en œuvre. L'évolution de la taille des particules de ZIF-8 et l'aspect « des solutions »

en fonction du temps sont présentés sur la figure 3.12. Au bout de 10 min de mélange, la solution devient opalescente, ce qui est en accord avec la formation et la dispersion de nanoparticules en solution. La taille de ces objets augmente jusqu'à 500 nm en 30 min. Au-delà de cette durée, une sédimentation des particules au fond de la cuve de mesure est constatée.

a)



b)



Figure 3.12. (a) Evolution de la taille des particules de ZIF-8 en fonction du temps de mélange, (b) Images montrant l'évolution de la suspension colloïdale de ZIF-8 en fonction du temps de mélange des réactifs. $t = 0$ min correspond au mélange du nitrate de zinc (0,1 M) et du 2-méthylimidazole (0,4 M) dans le méthanol. La sédimentation des particules est observée pour des temps de mélange supérieur à 20 min.

Fort de ces informations, une durée de filtration de 10 minutes a été choisie pour mettre en forme ZIF-8. Ce temps minimal est imposé par le volume mort du dispositif* et le débit de filtration utilisé ($d = 0,05$ mL/min). Ainsi, sauf indication contraire, dans la suite de ce chapitre, la concentration des réactifs a été fixée à 100 mM pour le nitrate de zinc et 400 mM pour le 2-méthylimidazole, le solvant de synthèse est le méthanol et des cycles courts de 3 étapes (voir détails ci-après) ont été utilisés.

* Le volume mort est défini comme le volume de solvant qui circule dans le porte-échantillon contenant la membrane.

- Cycle à 3 étapes dans le méthanol :
- a) 10 min de filtration de la solution de nitrate de zinc
- b) 10 min de filtration de la solution de 2-méthylimidazole
- c) 10 min de filtration de solution de lavage (méthanol pur)

Les bénéfices associés à la suppression de l'étape de lavage entre la filtration des deux réactifs sont illustrés (Figure 3.13) en comparant des membranes ayant subi le même nombre de cycles, à 4 étapes ou 3 étapes de filtration. Les spectres IR et la diffraction des rayons X sur poudre confirment la formation de ZIF-8. La suppression du lavage intermédiaire permet d'obtenir la phase attendue. L'augmentation de l'intensité des bandes du polymère de coordination observée en IR est en faveur d'une augmentation de la quantité de polymère de coordination formée dans la membrane. La diffraction RX montre que le ratio signal sur bruit est clairement meilleur.

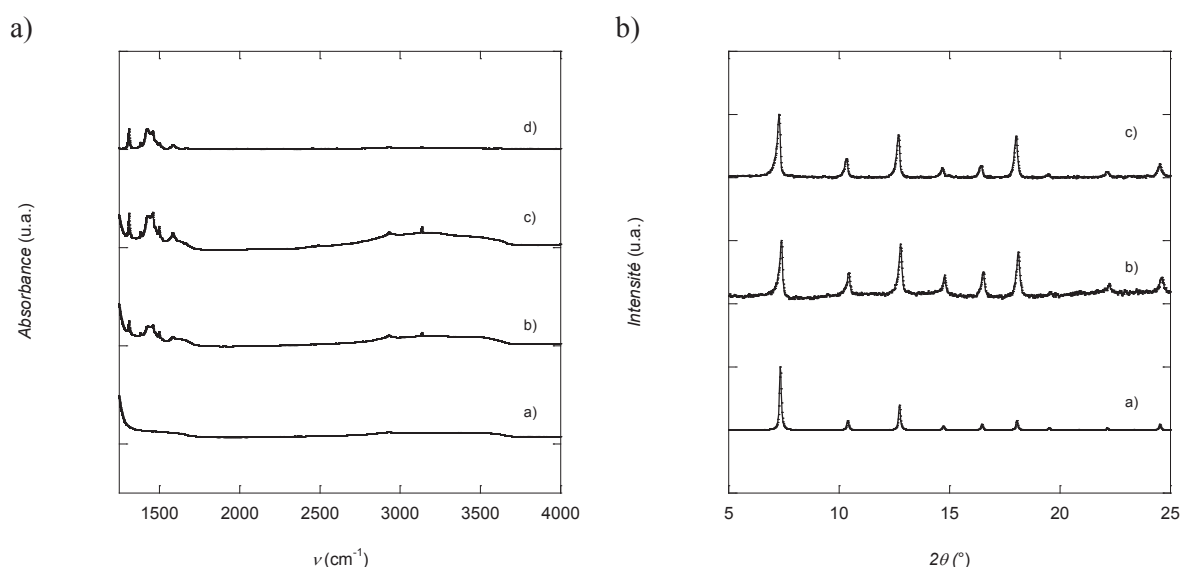


Figure 3.13. A gauche : Spectres infrarouge pour une membrane – NH₂ (a), pour une composite obtenue selon le protocole à 4 étapes de filtration (b), et selon le protocole à 3 étapes de filtration (c) et spectre ZIF-8 de référence (d). A droite : Diffractogrammes RX poudre pour ZIF-8 (simulé à partir de la structure RX) (a), pour une membrane composite obtenue selon le protocole à 4 étapes (b) et selon le protocole à 3 étapes (c).

Les clichés de microscopie électronique à balayage montrant des coupes transversales des membranes correspondantes, sont présentés sur la figure 3.14. L'utilisation de cycles à 3 étapes en lieu et place de cycles à 4 étapes permet d'améliorer grandement la quantité de cristaux de ZIF-8 formés le long des canaux de la membrane – NH₂. Leur répartition le long des canaux est plus homogène ; de plus, ceux situés à proximité de la face A et au centre de la

tranche ont une forme mieux définie. Il semblerait que la suppression du lavage intermédiaire implique la formation de nanocristaux de ZIF-8 en amont de la membrane, et que ces derniers sont ensuite disséminés dans les canaux grâce au flux de filtration. Outre l'augmentation de la quantité de cristaux dans la membrane, il est important de noter que la suppression du lavage intermédiaire permet de réduire de manière conséquente le temps de synthèse de composites. Ce dernier passe de 22h30 à seulement 3h, avec une charge en matériau moléculaire qui est apparemment supérieure au regard des spectres IR et des clichés de microscopie.

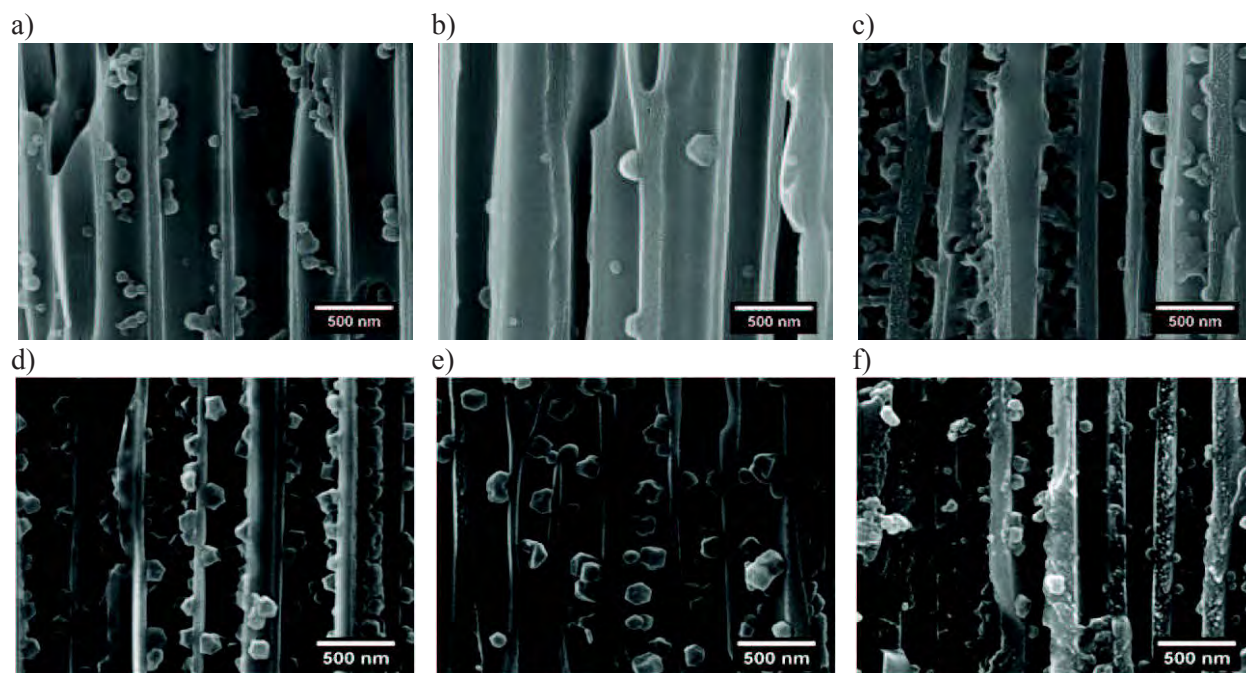


Figure 3.14. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane – NH_2 avec $n = 15$ cycles à 4 étapes de filtration (a-c) et avec $n = 6$ cycles à 3 étapes de filtration (d-f). Les images (a et d) correspondent à une zone à proximité de la face A, (b et e) de la région centrale, et (c et f) à proximité de la face B.

III.3. Influence de la concentration en réactifs

Afin d'augmenter l'efficacité de la charge massique du polymère de coordination dans la membrane, nous avons considéré l'influence de la concentration des réactifs. Sans modifier le ratio métal : ligand (1 :4) et selon le protocole en trois étapes décrit ci-dessus, nous avons travaillé avec des solutions de nitrate de zinc de concentration 5, 10, 50 et 100 mM et des solutions de 2-méthylimidazole de concentration 20, 40, 200 et 400 mM, respectivement. Les clichés de microscopie obtenus sont montrés sur la figure 3.15. Une augmentation de la taille des cristaux et de la quantité de polymère de coordination formée est constatée par microscopie lorsque la concentration en sel métallique et en ligand organique est augmentée.

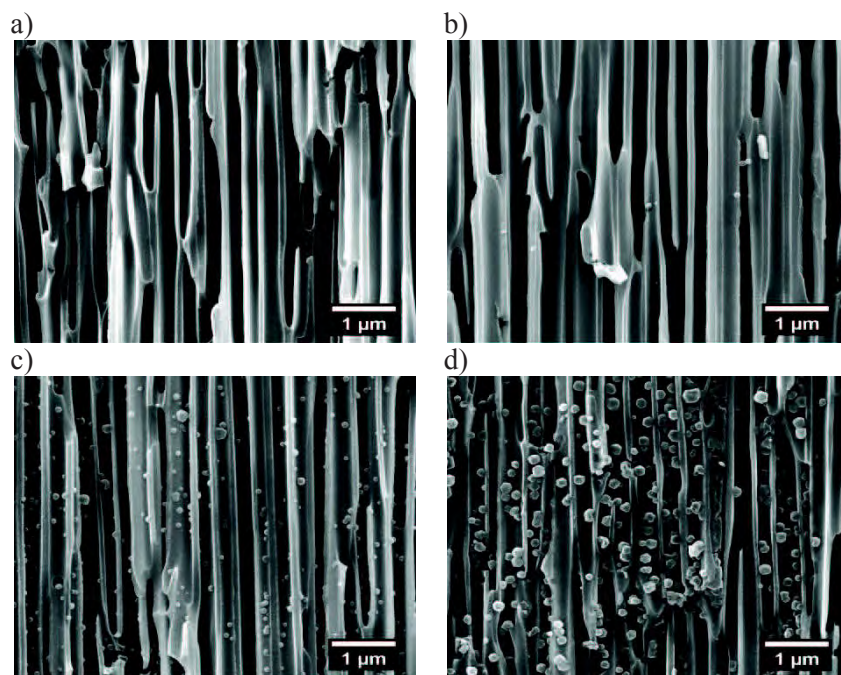


Figure 3.15. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane – NH_2 avec $n = 6$ cycles à 3 étapes de filtration pour un ratio métal : Ligand 1 : 4 et une concentration en nitrate de zinc de (a) 5 mM, (b) 10 mM, (c) 50 mM et (d) 100 mM.

L'évolution de la taille des particules, déduite des clichés de microscopie, en fonction de la concentration en sel métallique est donnée sur la figure 3.16. Pour des concentrations en sel métallique de 5 et 10 mM, les membranes ne présentent pas de particules. Alors que les particules de ZIF-8 atteignent jusqu'à 80 nm lorsque la concentration en sel métallique est de 50 mM, leurs tailles augmentent à 120 nm lorsque la concentration en sel métallique passe de 50 mM à 100 mM.

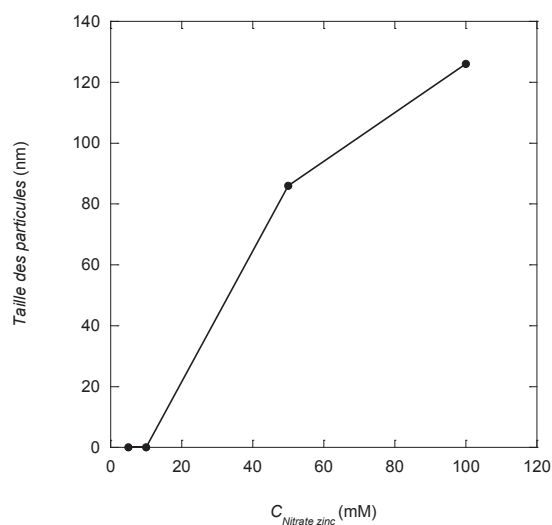


Figure 3.16. Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration en nitrate de zinc utilisée pour la synthèse des membranes – NH_2 composites $n = 6$ cycles à 3 étapes.

La concentration en précurseurs influence donc la taille et la quantité des particules. A noter qu'un remplissage maximal est atteint pour une concentration en sel métallique de 100 mM. Des concentrations supérieures à 100 mM n'ont pas été explorées.

III.4. Influence du nombre de cycles

Les spectres IR enregistrés pour des membranes composites avec $n = 3$ et 6 cycles à 3 étapes de filtration sont montrés sur la figure 3.17-a. Un ratio métal : ligand de 1 : 4 et une concentration en sel métallique de 100 mM sont utilisés.

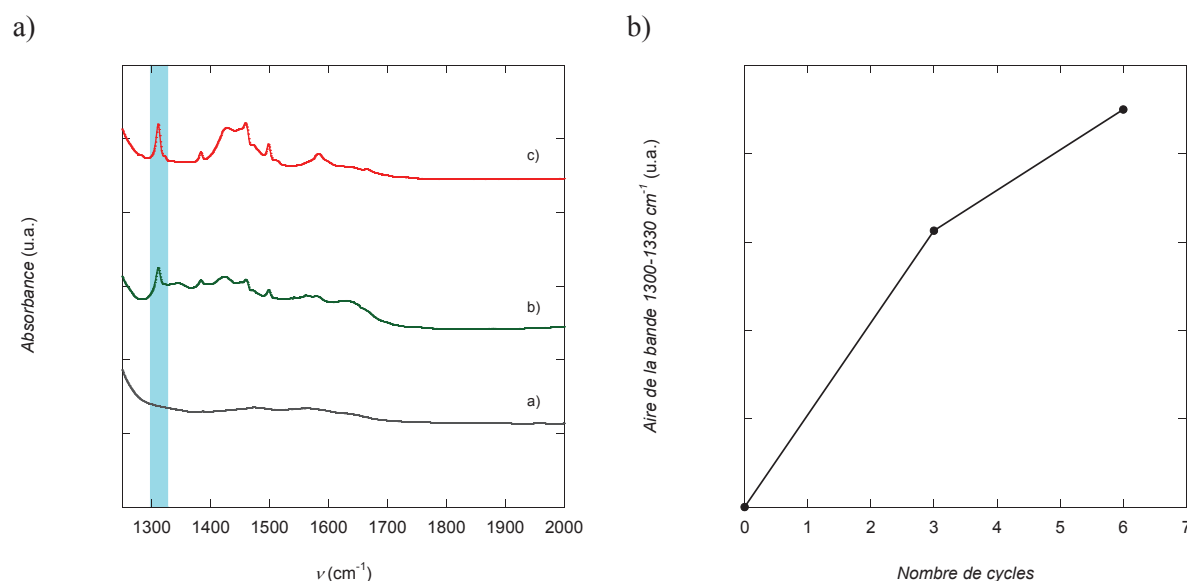


Figure 3.17. A gauche : Spectres infrarouge d'une Membrane – NH_2 pour $n = 0$ cycles (a), $n = 3$ cycles (b), $n = 6$ cycles (c), pour un ratio 1 : 4 et une concentration en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ égale à 100 mM. La bande caractéristique du cycle imidazole est surlignée en bleu, celle-ci nous servant de référence pour intégrer l'aire sous la courbe entre 1300-1330 cm^{-1} (à droite).

L'augmentation des bandes caractéristiques du polymère de coordination poreux est constatée. Cette dernière peut être suivie en intégrant l'aire sous la bande intense (1300-1330 cm^{-1}) associée à l'élongation des liaisons du cycle imidazole. La figure 3.17-b montre cette évolution. Elle est en accord avec une augmentation de la quantité de ZIF-8 formée avec le nombre de cycles.

Les clichés de microscopie électronique à balayage correspondant à ces membranes sont donnés sur la figure 3.18. Ces clichés sont en accord avec l'augmentation des bandes caractéristiques de ZIF-8 observée en infrarouge. Alors que pour $n = 3$ cycles, la membrane est quasiment exempte de cristaux en surface, on assiste à un dépôt important sur la face A (épaisseur du dépôt inférieur à 100 nm), face d'entrée des réactifs, lorsque le nombre de

cycles s'élève à 6. Dans la membrane avec $n = 6$ cycles, les cristaux sont plus nombreux mais conservent une taille similaire à ceux obtenus pour un nombre de cycles inférieur.

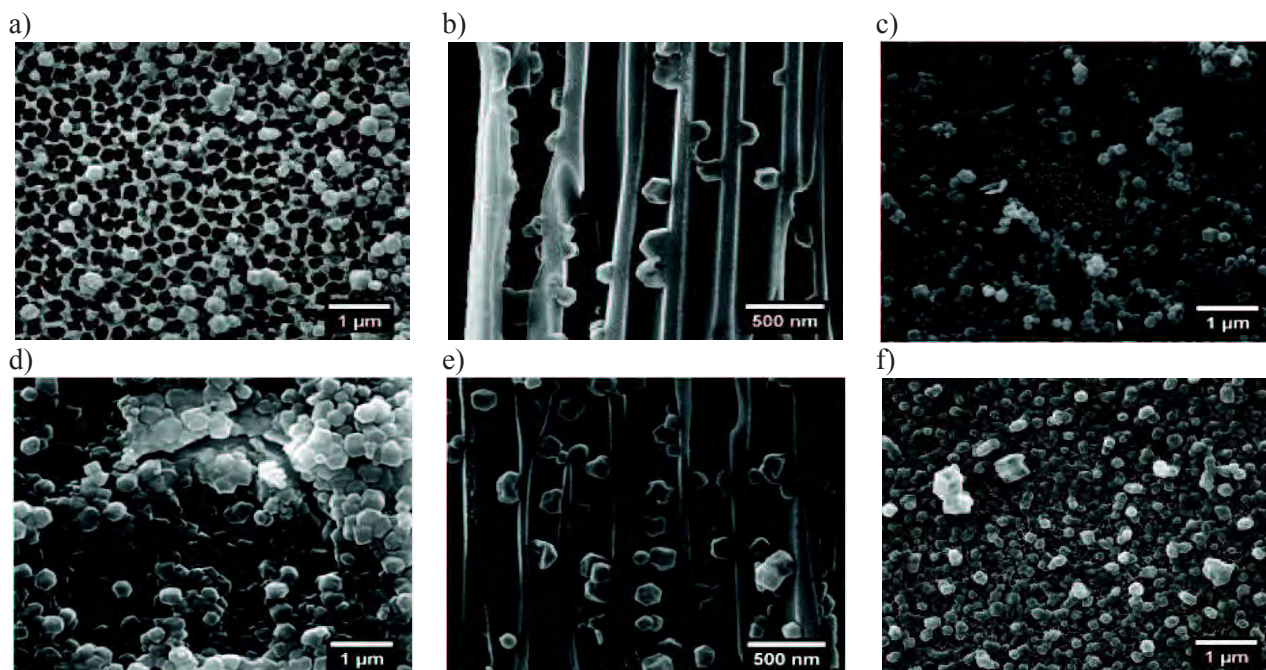


Figure 3.18. Clichés MEB d'une membrane - NH_2 avec $n = 3$ cycles (haut) et $n = 6$ cycles (bas), pour un ratio 1 : 4 et une concentration en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ égale à 100 mM. Vue surfacique de la face A (a), vue transversale (région centrale de la membrane) (b) et vue surfacique de la face B (c).

Un colmatage systématique de la face A est constaté pour $n = 6$ cycles. Il est donc raisonnable de penser que 6 cycles constituent le nombre maximal de cycles applicables à la membrane. Au-delà, une augmentation du dépôt en surface serait très certainement observée.

IV. Membrane fonctionnalisée à l'APTES traitée suivant une approche étape par étape en mode dynamique : caractérisations pour $n = 6$ cycles

Après optimisation des paramètres opératoires, les conditions retenues pour favoriser une croissance efficiente de ZIF-8 au sein des pores de la membrane sont :

- l'utilisation de membranes fonctionnalisées à l'APTES ;
- une concentration en sel métallique de 100 mM ;
- une concentration en ligand organique de 400 mM (soit un ratio métal : ligand de 1:4) ;

- 6 cycles de filtration à 3 étapes, n'incluant pas d'étape de lavage intermédiaire entre la filtration des réactifs ;
- et enfin des temps de filtration de 10 min, que ce soit pour les réactifs ou pour la solution de lavage.

Dans l'optique d'évaluer la charge massique en ZIF-8 dans des membranes obtenues suivant cette approche, des analyses élémentaires du carbone et du zinc ont été effectuées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.2. Dans le cas du carbone, ils sont comparés avec ceux obtenus pour une membrane – NH₂ de référence. Ces résultats ont été utilisés pour déterminer la charge massique du polymère de coordination poreux dans les composites. Dans le cas présent, une charge massique en ZIF-8 de l'ordre de 5 % est déduite de l'analyse carbone et de l'analyse zinc.

Echantillon	C %	C % ^[a, b] corrigé	Zn %	N % ^[c]	ZIF-8 ^[d] à partir de C %	ZIF-8 ^[d] à partir de Zn %
membrane – NH ₂ (n = 0)	0,35			-		
membrane – NH ₂ (n = 6)	2,57	2,22	1,47	1,39	5,23	5,11

Tableau 3.2. Résultats des analyses élémentaires et valeurs des charges massiques en ZIF-8 pour la membranes – NH₂ n = 6 cycles. [a] valeurs moyennes. [b] Valeurs corrigées en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour la membrane – NH₂ à celui obtenu pour la membrane composite. [c] Le pourcentage d'azote pour une membrane – NH₂ n'est pas détecté car la quantité est trop faible. [d] Charge massique en ZIF-8

Des clichés MEB représentatifs de ces membranes sont donnés sur la figure 3.19. L'examen détaillé de ces images révèle un nombre très important de cristaux à proximité de la face A (face d'entrée des réactifs), et dans la région centrale. La quantité de cristaux ainsi que leurs tailles sont moins importantes à proximité de la face B. Une coalescence des cristaux est constatée dans certains canaux. Il est important de noter que lors du clivage de la membrane avant analyses de microscopie, des cristaux présents dans les canaux peuvent être éjectés et/ou des nanofibres cassées. De ce fait, le remplissage des canaux observé en microscopie ne rend pas nécessairement compte de la réalité. Ce résultat montre néanmoins l'efficacité des conditions mises en œuvre pour l'élaboration de composite ZIF-8/membrane d'alumine.

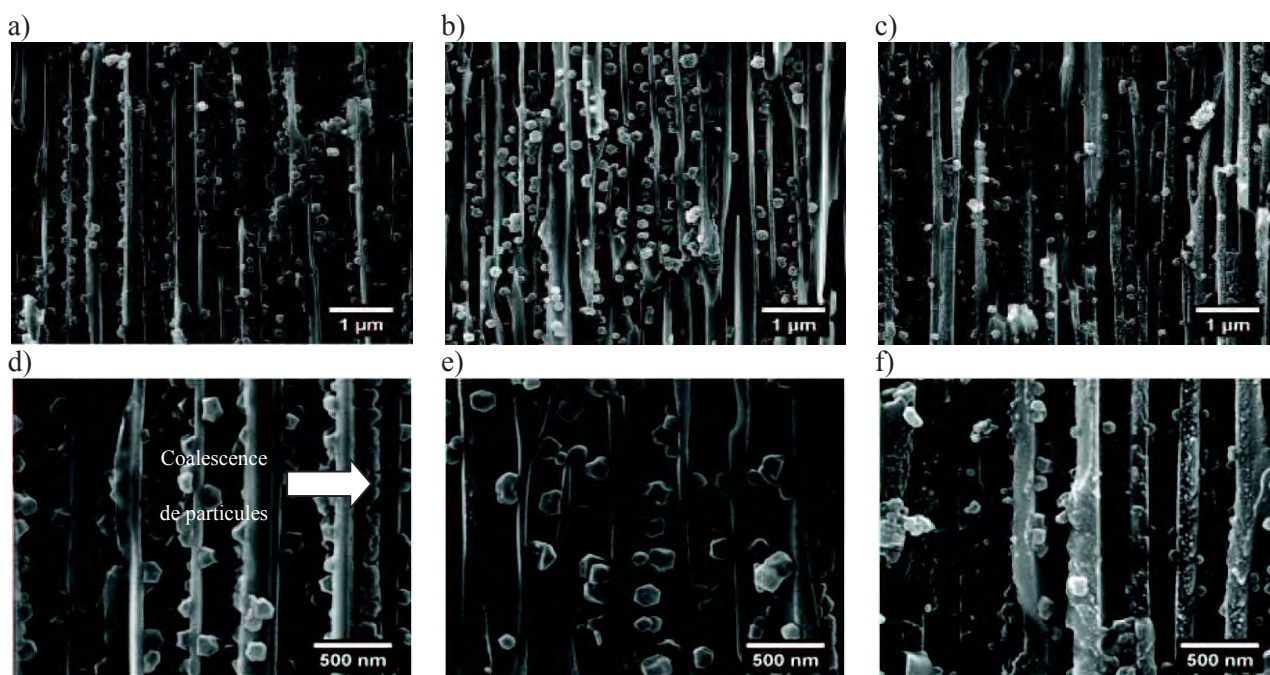


Figure 3.19. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane-NH₂ avec $n = 6$ cycles optimisés : (a) à proximité de la face A, (b) région centrale, et (c) à proximité de la face B. Les images (d-f) correspondent à des zooms des régions montrées dans (a-c).

V. Propriétés de sorption des composites

V.1. Adsorption de l'azote à 77K

Des informations quantitatives sur la porosité des composites préparés ont été obtenues par des mesures d'adsorption de l'azote à 77 K. Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), par le Dr. Stéphane Brandès. Pour que la quantité d'échantillon mesuré soit suffisante, 25 membranes composites ont été préparées selon la méthode de synthèse optimisée à 3 étapes (6 cycles de 30 min). Les isothermes d'adsorption d'azote pour les membranes d'alumine, pour les composites obtenus ainsi que pour ZIF-8 dans sa version massive sont montrés dans les figures 3.20-a et 3.20-b, respectivement. Comme mentionné en introduction, ZIF-8 est un polymère de coordination microporeux, caractérisé par une porosité bimodale (3,4 et 11,6 Å), et par une surface spécifique comprise entre 1300 et 1800 m².g⁻¹.²⁹ Les mesures d'adsorption effectuées sur la poudre de ZIF-8 synthétisée à température ambiante montrent un isotherme d'adsorption de type I ; cet isotherme présente un palier de saturation horizontal, caractéristique du remplissage des micropores. Une surface spécifique de l'ordre de 1830 m².g⁻¹ peut être déterminée en utilisant le modèle BET.³¹

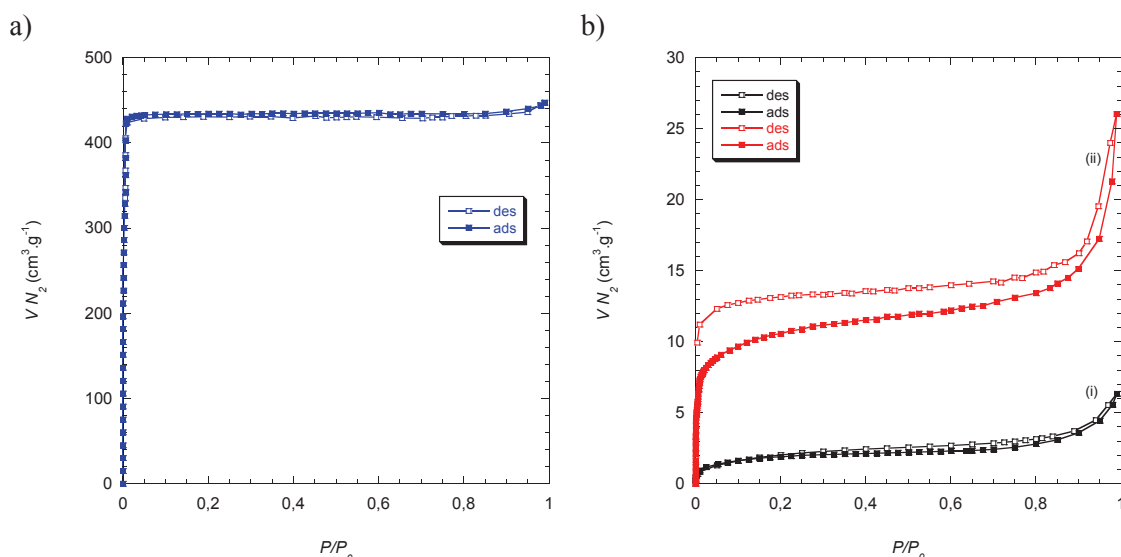


Figure 3.20. Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 (77K) : (a) de ZIF-8 dans sa version massive et (b) de la membrane d'alumine (i) et de la membrane – NH_2 composite $n = 6$ cycles.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les membranes d'alumine de départ sont macroporeuses. Elles présentent un isotherme de type II, avec une surface spécifique de $6,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dans le détail, l'isotherme de sorption est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, ce qui est caractéristique des solides macroporeux (Figure 3.1-b, courbe noire). Enfin à partir d'une pression relative supérieure à 0,9, il apparaît une augmentation très rapide de l'adsorption imputable au phénomène de condensation capillaire dans les pores des membranes. Les composites ZIF-8 / membrane (courbe rouge) présente un isotherme d'adsorption mixte de type I et II, en accord avec la présence simultanée de la macroporosité de la membrane et des micropores de ZIF-8 dans les canaux de celle-ci. Ces membranes composites présentent une surface spécifique de $43,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

V.2. Evaluation du diamètre des pores et de la charge massique en ZIF-8

La méthode Horvath et Kawazoe (ou méthode HK) a été utilisée pour estimer la répartition de taille des micropores du matériau moléculaire.^{32,33} Les courbes correspondant à la distribution de la taille des pores de ZIF-8 dans sa version massive et dans le composite sont représentées sur la figure 3.21.

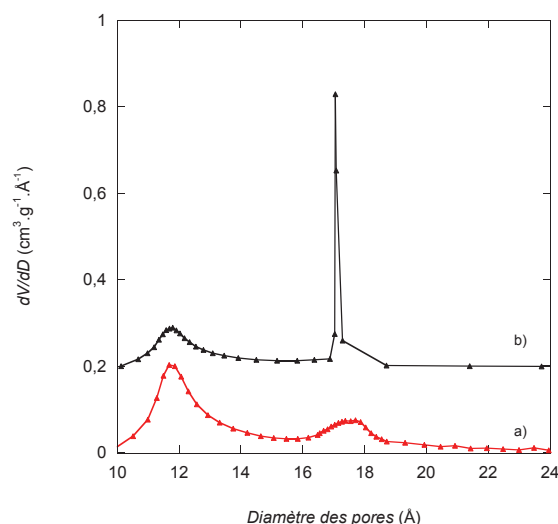


Figure 3.21. Distribution de la taille des pores calculée par la méthode Horvath-Kawazoe (HK) en considérant des pores de forme cylindrique pour la membrane – NH₂ composite avec n = 6 cycles (a) et pour la poudre de ZIF-8 synthétisée à température ambiante.

Chacune d'elles présente deux points d'inflexion. Ces résultats (taille de pores : 11,1 et 17,1 Å) sont en accord avec la distribution bimodale des pores observée dans la littérature,³⁴ mais les tailles de pores sont supérieures à celles attendues à partir de la structure cristallographique de ZIF-8 (3,4 et 12 Å). La flexibilité de ZIF-8, montrée par les courbes semi-logarithmiques (Figure 3.22), est attribuée à la réorientation des ligands imidazolates pendant l'adsorption d'azote, ce qui explique l'augmentation significative de la taille des pores observée par la méthode HK.³⁵

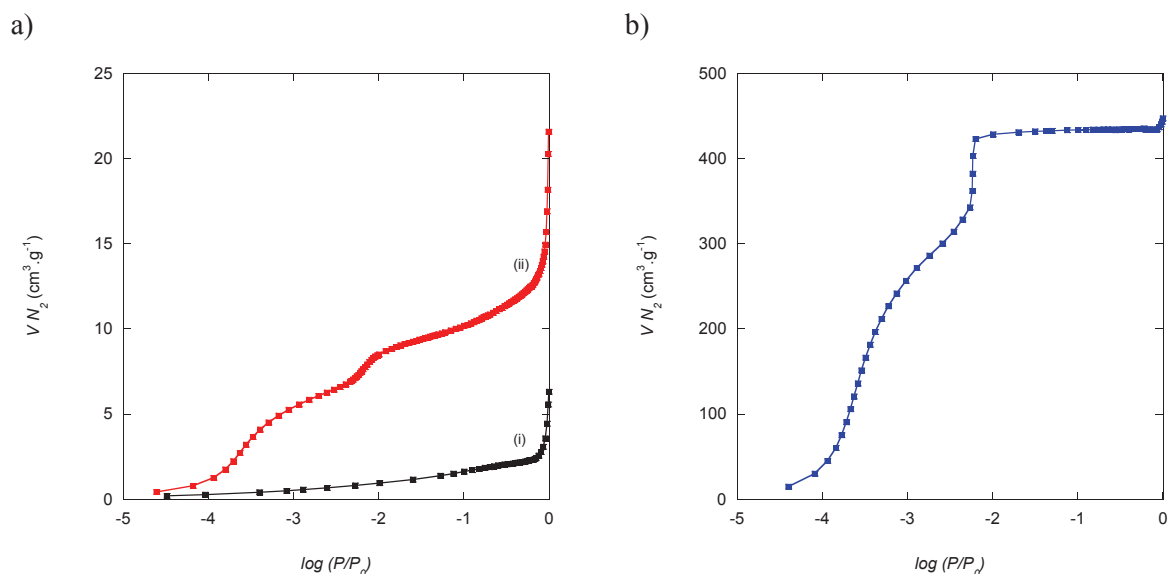


Figure 3.22. Isothermes d'adsorption de N₂ (77K) tracées en coordonnées semi-logarithmiques de : la membrane d'alumine (i) et de la membrane – NH₂ composite n = 6 cycles (ii), (a) et de ZIF-8 dans sa version massive et (b).

Enfin, la comparaison de la surface spécifique associée à la membrane composite à celle obtenue pour le matériau massif ($1830 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), montre que la charge massique en ZIF-8 du composite est de l'ordre de 2,3%. Ce résultat inférieur à la valeur déterminée par analyses élémentaires du carbone et du zinc nous indique qu'une fraction de la microporosité est manquante. Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises pour expliquer ce résultat:

- les conditions d'activation du composite ne sont pas adaptées ;
- une partie du polymère de coordination à l'intérieur des canaux est amorphe et compacte (donc non poreuse) ;
- un excès de sel métallique et/ou de ligand organique est présent sous une forme non cristallisée ;
- et/ou une partie de la microporosité est cachée par des réactifs résiduels obstruant les pores.

V.3. Estimation de la microporosité

La caractérisation de nos composites par la méthode α_s permet de discriminer la microporosité de la méso- et de la macro-porosité.^{36,37} La courbe transformée α_s est reportée sur la figure 3.23.

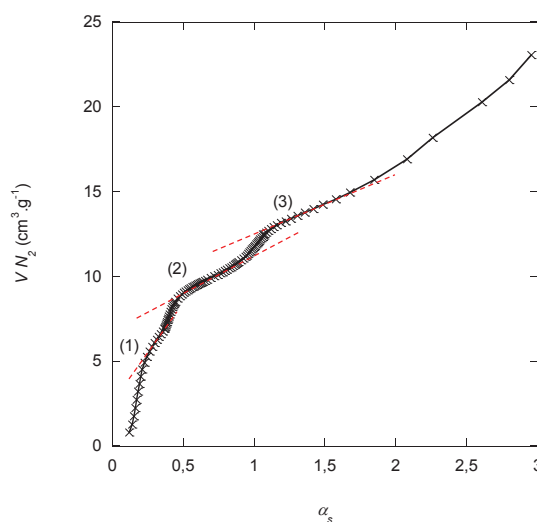


Figure 3.23. α plot calculé pour les membranes composites avec $n = 6$ cycles. Les droites en pointillés rouges représentent les pentes des paliers observés.

Trois paliers (1-3) sont observés. Dans le domaine des valeurs de α_s comprises entre 0,24 et 0,35, on observe une première partie linéaire (palier 1) dont la pente permet de remonter à la surface totale de $43,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur est très proche de la surface spécifique

déterminée par la méthode BET ($40,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) calculée en supposant que chaque molécule de N_2 adsorbée occupe une surface de $0,162 \text{ nm}^2$. La pente de la deuxième partie linéaire (palier 2) de la courbe α_s observée entre 0,55 et 0,85 nous permet d'évaluer la surface des méso et macropores, soit $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par conséquent, la différence entre ces deux valeurs, soit $29,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est due à la présence des micropores du MOF. Enfin, la pente du troisième palier (palier 3) permet de remonter à la surface des macropores, soit $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par différence, la surface des mésopores est égale à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Le détail de la répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction des régimes de porosité est résumé dans le tableau 3.3 pour le composite ZIF-8/membrane et la membrane d'alumine d'origine.

	Composite ZIF-8		Membrane d'alumine	
	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	0,014	29,8	0	0
Mésopores	-	2	0	0
Macropores	0,019	12	0,0098	6,8
Total	0,033	43,8	0,0098	6,8

Tableau 3.3. Répartition de la surface spécifique et du volume poreux pour les composites ZIF-8 et les membranes d'alumine utilisées.

L'augmentation importante de la macroporosité dans le cas du composite ZIF-8 peut être attribuée à de l'adsorption inter-grains, très fréquemment observée lorsque les particules sont petites et agrégées.

VI. Obtention de nanostructures de ZIF-8 par dissolution de la membrane d'alumine

VI.1. Stabilité chimique du PCP en milieu basique

La stabilité chimique de ZIF-8 a été évaluée en immergeant la poudre obtenue à température ambiante dans une solution d'hydroxyde de sodium. Les conditions (solvant, température, concentration et temps d'immersion) sont similaires à celles utilisées pour la dissolution des membranes composites dans le chapitre II. Ainsi, la poudre de ZIF-8 a été immergée dans une solution aqueuse de NaOH de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant 20 min. Les spectres infrarouge et les diffractogrammes RX poudre collectés pour la poudre de ZIF-8

avant et après immersion dans la solution basique sont présentés sur la figure 3.24. Les spectres IR et les diffractogrammes enregistrés pour le matériau massif avant et après ce traitement sont identiques. Ces résultats en accord avec ceux décrits dans les travaux de Yaghi *et al.* montrent que ZIF-8 est stable chimiquement dans la solution d'hydroxyde de sodium.¹

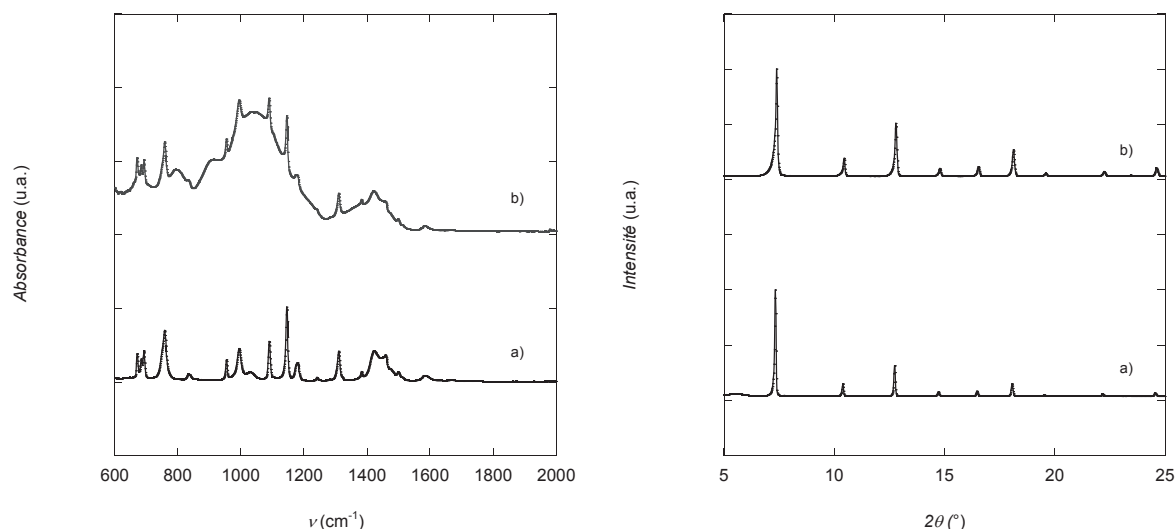


Figure 3.24. Spectres Infrarouge (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) de ZIF-8 obtenu par synthèse à température ambiante, avant (a) et après (b) immersion pendant 20 min dans NaOH 2M.

Les clichés MEB correspondant à la poudre microcristalline de ZIF-8 avant et après immersion sont donnés sur la figure 3.25. Deux paramètres ont été évalués, la forme et la taille des cristaux. Avant immersion, les cristaux de ZIF-8 se présentent sous forme de dodécaèdres rhombiques dont la taille moyenne, évaluée grâce au logiciel ImageJ, est comprise entre 300 nm et 2 μm . Après immersion dans la solution de NaOH, la forme et la taille des cristaux restent globalement inchangés.

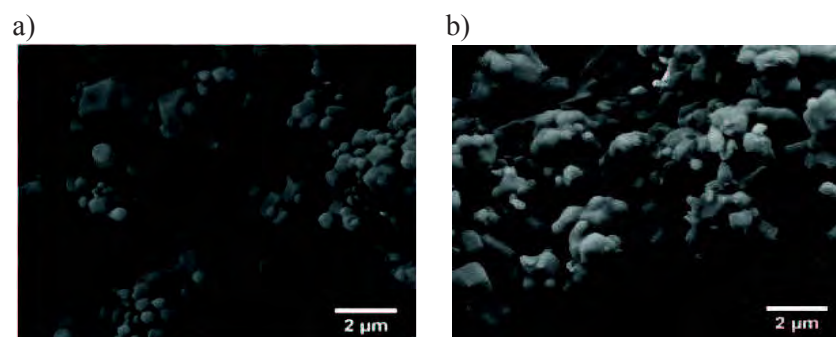


Figure 3.25. Clichés MEB de ZIF-8 obtenu par synthèse à température ambiante, avant (a) et après (b) immersion pendant 20 min dans NaOH 2M.

VI.2. Dissolution de la membrane et caractérisation des nanostructures de ZIF-8

VI.2.1. Dissolution de la membrane

La dissolution de la membrane composite de ZIF-8 se fait dans une solution de NaOH à 2 mol.L⁻¹. Une durée de 20 min est alors nécessaire pour la dissolution complète de la membrane.

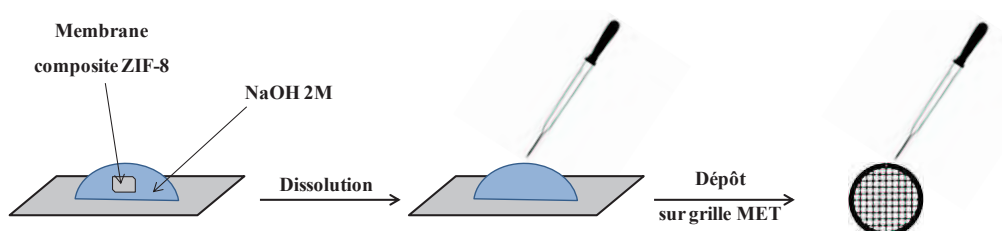


Figure 3.26. Représentation schématique des étapes de dissolution alcaline des membranes composites en vue de la récupération des nanostructures.

Dans la suite de cette partie, deux types d'échantillon sont considérés :

- des échantillons obtenus au bout de 10 min de traitement par NaOH, temps de réaction conduisant à la dissolution partielle de la membrane et permettant l'observation des nanostructures encore piégées dans la matrice inorganique ;
- des échantillons obtenus au bout de 20 min de traitement par NaOH, temps qui permet la dissolution totale de la membrane. La suspension de nanostructures obtenue a alors été déposée sur une grille en cuivre pour l'observation en microscopie à transmission. Une étape de rinçage ultérieure de la grille à l'eau distillée est nécessaire pour éliminer les éventuels résidus d'hydroxyde de sodium ou d'alumine.

VI.2.2. Caractérisations morphologiques

La dissolution partielle de la membrane laisse apparaître des nanofibres au sein des canaux (Figures 3.27-a à 3.27-c). Comme nous le supposons, les clichés de microscopie à balayage de la figure 3.19 ne reflètent pas la réalité. Un nombre important de canaux présentant des nanostructures est observé lors de la dissolution partielle de la membrane. Les

clichés de microscopie à balayage correspondant aux nano-objets obtenus après dissolution complète de la membrane sont présentés dans les figures 3.27-d à 3.27-f.

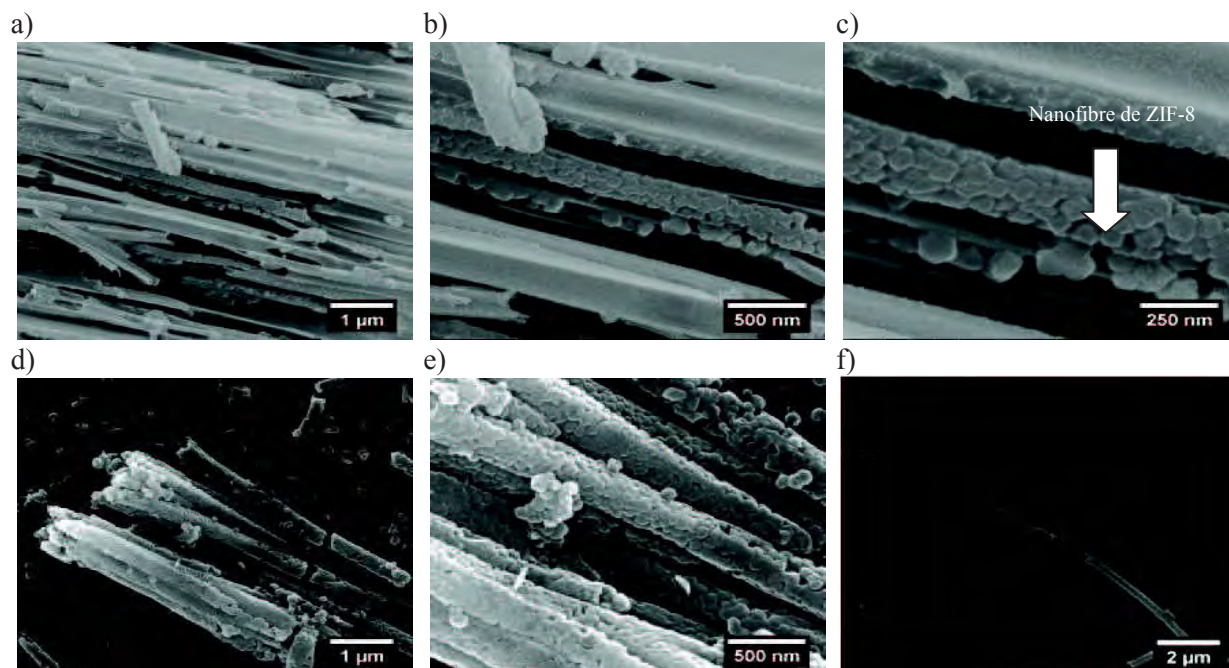


Figure 3.27. Clichés MEB, (a-c) vues transversales d'une membrane – NH_2 avec $n=6$ cycles après un temps d'immersion de 10 min dans NaOH 2M. (d-e) Nanostructures de ZIF-8 obtenues après dissolution complète de la membrane. (f) Nanostructure de ZIF-8 à l'état isolé permet d'apprécier les longueurs maximales de ces objets.

Des fagots de nanofibres sont obtenus une fois la dissolution de la membrane complète. Ces nanostructures unidimensionnelles présentent un diamètre moyen de 200 nm, en accord avec les dimensions des canaux de la membrane d'alumine utilisée. Une estimation de la longueur moyenne de ces objets est difficile, car de nombreuses nanofibres sont brisées lors de leur manipulation pour la préparation de la grille d'observation microscopique. Cependant, des nanostructures de longueur comprise entre 10 et 15 μm sont observées (Figure 3.27-f). Ces longueurs correspondent à un remplissage effectif du quart de la membrane (épaisseur de la membrane : 60 μm). Ces résultats montrent que les nanostructures conservent leur intégrité une fois la membrane d'alumine dissoute. Des clichés supplémentaires sont disponibles en annexes (Figure A3.3 en annexes).

Les clichés de microscopie électronique en transmission d'une nanostructure de ZIF-8 isolée est montrée sur la figure 3.28. Ces clichés confirment que les nanofibres résultent de la coalescence de nanocristaux. A l'image des nanotubes de nanoparticules métalliques de Rubinstein *et al.*,³⁸ les nanostructures unidimensionnelles de polymère de coordination

obtenues résultent de l'assemblage de nanoparticules de ZIF-8, dont la taille est comprise entre 60 et 110 nm.

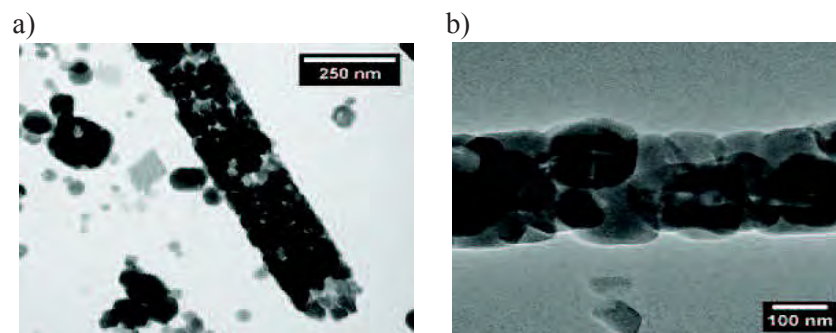


Figure 3.28. Clichés MET montrant l'assemblage des cristaux des nanostructures de ZIF-8.

La microscopie à force atomique a été mise en œuvre pour évaluer la hauteur et donc le diamètre des superstructures de MOF résultants de la dissolution de la membrane. Pour une nanofibre à l'état isolé, une homogénéité de diamètre est constatée tout le long de la nanostructure. Un diamètre moyen de 170 nm est déduit des profils de hauteur de la figure 3.29-b. Ce diamètre est en bon accord avec le diamètre de 200 nm des pores des membranes commerciales utilisées.

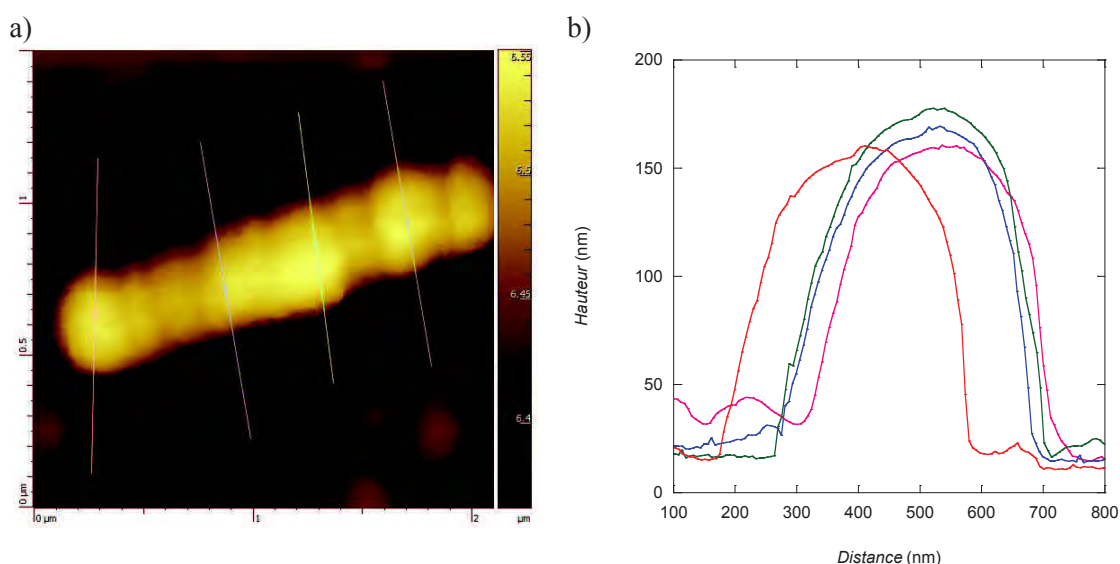


Figure 3.29. Clichés AFM (a) pour une nanostructure de ZIF-8 à l'état isolé déposée sur un wafer de silicium. Les profils de hauteur correspondent aux traits transversaux de la figure (a). Un diamètre moyen de cette nanostructure de 170 nm est déduit de ces profils de hauteur (b).

ZIF-8 est très sensible au faisceau électronique utilisé en microscopie.^{39,40} Comme beaucoup de nanocomposites, il devient amorphe sous le faisceau d'électrons.⁴¹ Par conséquent, aucune information cristallographique n'a pu être collectée lors des analyses morphologiques par microscopie. D'autres techniques de caractérisations ont du être mises en œuvre pour associer les informations morphologiques recueillies pour ces objets à leur composition chimique.

VI.2.3. Caractérisations chimiques

Le polymère de coordination ZIF-8 est composé de zinc, de carbone et d'azote ; l'ensemble de ces éléments a été détecté lors de l'analyse EDX de la nanofibre (figure 3.30). Lors de cette analyse, l'échantillon est déposé sur une grille de cuivre (Cu), ce qui permet d'expliquer la présence de cet élément dans le spectre. La présence de silicium est due à la fonctionnalisation des canaux de la membrane par l'APTES. Il est à noter que l'absence de l'élément sodium (provenant de NaOH) ou aluminium (provenant des résidus d'alumine) du spectre EDX prouve l'efficacité du lavage à l'eau distillée lors de la préparation de la grille.

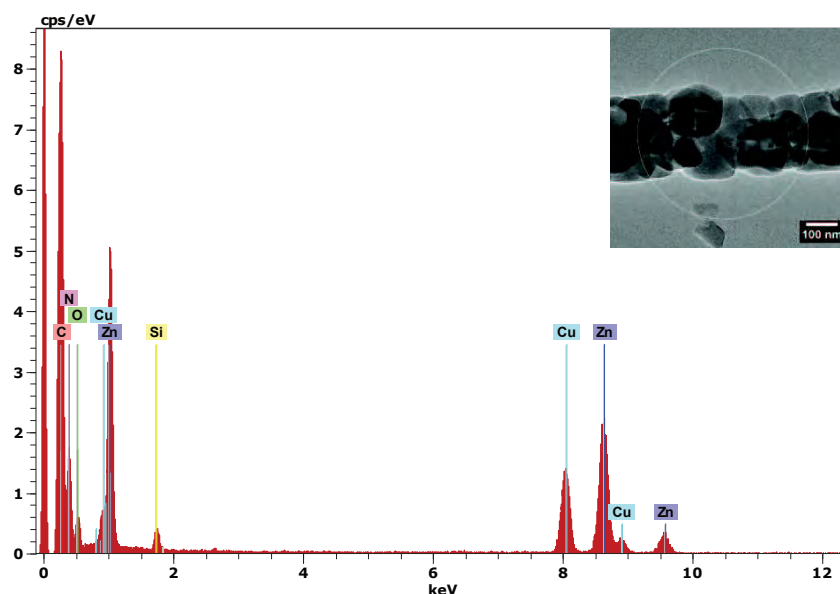


Figure 3.30. Spectre EDX enregistré pour la nanostructure de ZIF-8 de l'encadré (a). Le signal de cuivre dans le spectre est dû à la grille utilisée pour effectuer l'analyse.

La cartographie des éléments présents (figure 3.31) montre que ces derniers se répartissent de manière homogène dans la nanostructure. La présence de silicium réparti de façon homogène sur l'ensemble de la surface de celle-ci est une nouvelle preuve de

l'homogénéité du greffage de l'APTES lors de l'étape de fonctionnalisation de la membrane. La présence de cet élément traduit en outre que des interactions fortes s'établissent entre la fonction amine de l'APTES et le ZIF lors de la formation du matériau moléculaire.

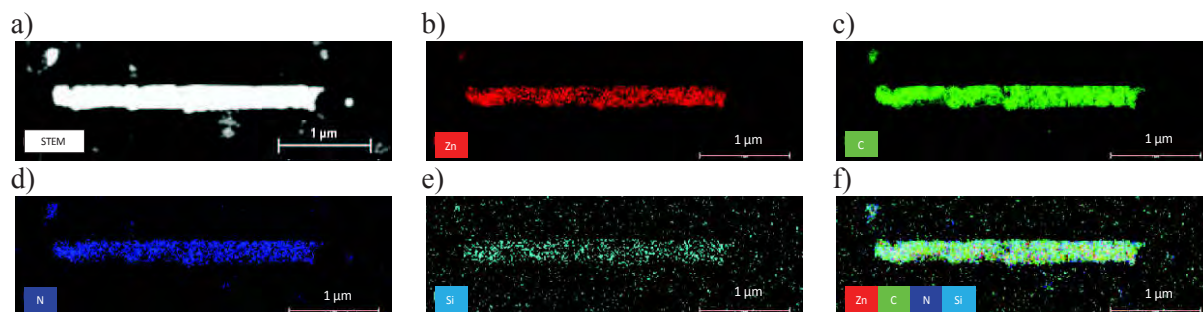


Figure 3.31. (a) Image de microscopie électronique à balayage par transmission (STEM), (b-f) et cartographies représentant la distribution spatiale des éléments Zn (b), C (c), N (d), Si (e), et Zn+C+N+Si (f).

Des mesures de microscopie à force atomique (AFM) couplées à du Raman ont été réalisées sur les nanostructures formées. Ces mesures ont pour objectif d'associer l'information topographique donnée par l'AFM à une information chimique donnée par le Raman à l'échelle de la nanostructure. Le spectre Raman enregistré pour une nanostructure de 170 nm est montré sur la figure 3.32. Celui-ci est identique au spectre Raman obtenu pour la poudre de ZIF-8 synthétisée à température ambiante.

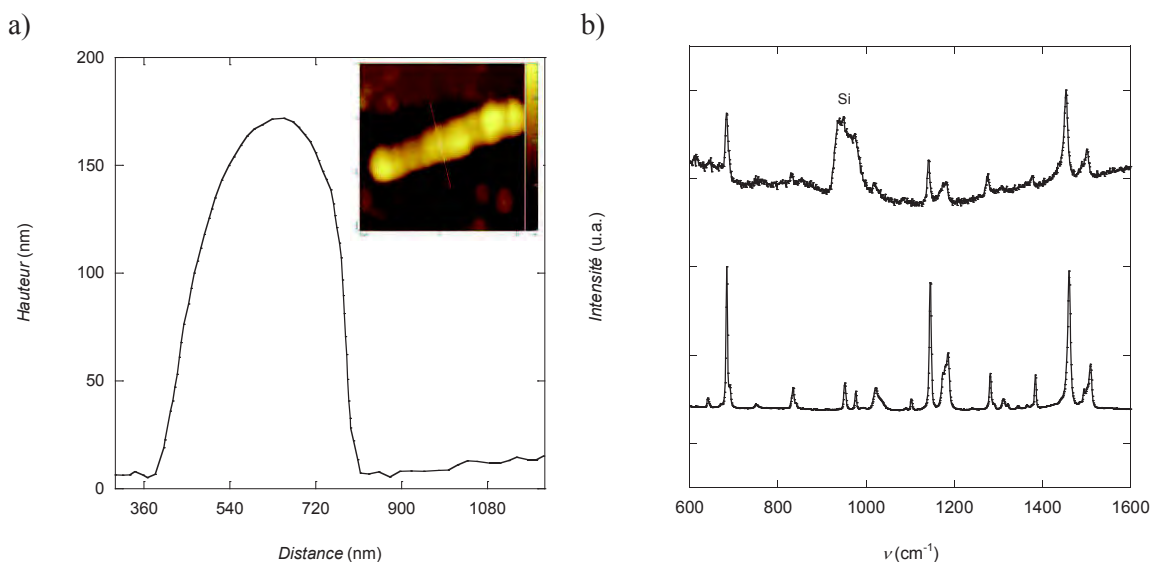


Figure 3.32. Mesures AFM couplées au Raman, (a) Profil de hauteur correspondant à l'image AFM de la nanostructure étudiée dans l'encadré, (b) spectres Raman pour la poudre de ZIF-8 synthétisée à température ambiante (bas), et pour la nanostructure de ZIF-8 (haut) montrée sur la figure (a). Le signal large entre 910 – 1000 cm⁻¹ est attribuable au wafer de silicium utilisée pour déposer les nanostructures lors de l'analyse.

Les principales bandes caractéristiques du ZIF-8 sont répertoriées pour les nanostructures, notamment les bandes de déformation C-N et C – H ainsi que les bandes relatives au cycle imidazole (Imdz).⁴² La position ainsi que l'attribution des bandes de vibration sont reportées dans le tableau 3.4 :

Position (cm ⁻¹)	Attribution	Position (cm ⁻¹)	Attribution
1500, 1183, 1141	C - N	1377	C - H ₃
1455, 1025, 833	C - H	686	Imdz

Tableau 3.4. Position et attribution des bandes de vibration des nanostructures de ZIF-8

Ces résultats et les mesures de DRX effectuées sur des cristaux de ZIF-8 après leur immersion dans NaOH confirment sans ambiguïté que les nanostructures formées sont bien des nanostructures de ZIF-8.

VII. Conclusions

Un des objectifs de la thèse visant à obtenir des composites puis des nanostructures de polymères de coordination est atteint au travers de l'exemple de ZIF-8.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent que le ratio métal : ligand de 1 : 4 ainsi que la fonctionnalisation de la membrane sont nécessaires pour obtenir ZIF-8 pur à température ambiante. La concentration des réactifs de départ ainsi que le nombre de cycles appliqués sur la membrane influencent la charge massique en ZIF-8 de cette dernière. Les membranes composites obtenues présentent une charge massique comprise entre 2 et 5 %.

La dissolution de la membrane permet de récupérer des nanofibres de ZIF-8 dont le diamètre respecte scrupuleusement le diamètre des pores de la matrice utilisée. Ces nanofibres résultent de l'assemblage de nanocristaux de ZIF-8. Aucune nanostructure unidimensionnelle de ZIF-8 (ou de n'importe quel autre polymère de coordination poreux) mise en forme et structurée par l'intermédiaire d'une membrane d'alumine n'avait jusqu'alors été reportée dans la littérature ; ces résultats constituent donc une première scientifique.

De nombreux ZIFs sont robustes en milieu basique et peuvent être préparés à température ambiante.^{43,44} Afin d'étendre notre approche à la préparation de nanostructures d'autres ZIFs, la construction sélective du matériau dans les pores nécessite de :

- mélanger les réactifs à température ambiante et de vérifier que la phase attendue est formée. Si ce n'est pas le cas, la modification du ratio Métal : Ligand peut être envisagée pour obtenir la phase souhaitée ;
- s'assurer par des mesures DLS que la taille des particules formées après mélange des réactifs est en accord avec une insertion dans la membrane ;
- filtrer alternativement les solutions de réactifs en supprimant l'étape de lavage intermédiaire.

Références bibliographiques

- (1) Park, K. S.; Ni, Z.; Cote, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R. D.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 10186.
- (2) Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- (3) Hu, Y.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Huang, Y.; Song, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12694.
- (4) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5314.
- (5) Bux, H.; Liang, F.; Li, Y.; Cravillon, J.; Wiebcke, M.; Caro, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000.
- (6) Jiang, H.-L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11302.
- (7) Lu, G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832.
- (8) <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/691348?lang=fr®ion=FR>.
- (9) Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410.
- (10) Parnham, E. R.; Morris, R. E. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005.
- (11) Morris, R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 442.
- (12) Martins, G. A. V.; Byrne, P. J.; Allan, P.; Teat, S. J.; Slawin, A. M. Z.; Li, Y.; Morris, R. E. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1758.
- (13) Park, J.-H.; Park, S.-H.; Jhung, S.-H. *J. Korean Chem. Soc.* **2009**, *53*, 553.
- (14) Cho, H.-Y.; Kim, J.; Kim, S.-N.; Ahn, W.-S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 180.
- (15) Tanaka, S.; Kida, K.; Nagaoka, T.; Ota, T.; Miyake, Y. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7884.
- (16) He, M.; Yao, J.; Low, Z.-X.; Yu, D.; Feng, Y.; Wang, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 7634.
- (17) Huang, K.; Dong, Z.; Li, Q.; Jin, W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10326.
- (18) Yue, Y.; Qiao, Z.-A.; Li, X.; Binder, A. J.; Formo, E.; Pan, Z.; Tian, C.; Bi, Z.; Dai, S. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 1002.
- (19) Khaletskaia, K.; Turner, S.; Tu, M.; Wannapaiboon, S.; Schneemann, A.; Meyer, R.; Ludwig, A.; Van Tendeloo, G.; Fischer, R. A. *Adv. Func. Mater.* **2014**, *24*, 4804.
- (20) Drobek, M.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Abou Chaaya, A.; Charmette, C.; Salvador-Levehang, C.; Miele, P.; Julbe, A. *J. Membr. Sci.* **2015**, *475*, 39.
- (21) Bechelany, M.; Drobek, M.; Vallicari, C.; Abou Chaaya, A.; Julbe, A.; Miele, P. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5794.
- (22) Shekhah, O.; Fu, L.; Sougrat, R.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; Giannelis, E. P.; Eddaoudi, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11434.
- (23) Shekhah, O.; Swaidan, R.; Belmabkhout, Y.; du Plessis, M.; Jacobs, T.; Barbour, L. J.; Pinnau, I.; Eddaoudi, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2089.
- (24) Kida, K.; Fujita, K.; Shimada, T.; Tanaka, S.; Miyake, Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11128.
- (25) Xie, Z.; Yang, J.; Wang, J.; Bai, J.; Yin, H.; Yuan, B.; Lu, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Duan, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5977.
- (26) Kong, L.; Zhang, G.; Liu, H.; Zhang, X. *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 344.
- (27) Hou, C.; Xu, Q.; Peng, J.; Ji, Z.; Hu, X. *Chemphyschem* **2013**, *14*, 140.
- (28) Jin, R.; Bian, Z.; Li, J.; Ding, M.; Gao, L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3936.
- (29) Ordoñez, M. J. C.; Balkus Jr, K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. *J. Membr. Sci.* **2010**, *361*, 28.
- (30) Scheijn, A.; Balan, L.; Falk, V.; Aranda, L.; Medjahdi, G.; Schneider, R. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4493.
- (31) Sing, K. S. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- (32) Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- (33) Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* **2003**, *2*, p1050. 1.
- (34) Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; DuChene, J. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Loo, S. C. J.; Wei, W. D.; Yang, Y.; Hupp, J. T.; Huo, F. *Nat Chem* **2012**, *4*, 310.

- (35) Fairen-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Duren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900.
- (36) Sing, K. In *Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination* 1969, p 25.
- (37) Sing, K. *Chem. Ind.* **1968**.
- (38) Sehayek, T.; Lahav, M.; Popovitz-Biro, R.; Vaskevich, A.; Rubinstein, I. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3743.
- (39) Venna, S. R.; Jasinski, J. B.; Carreon, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18030.
- (40) Zhu, M.; Venna, S. R.; Jasinski, J. B.; Carreon, M. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3590.
- (41) Monticelli, O.; Musina, Z.; Russo, S.; Bals, S. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3446.
- (42) Kumari, G.; Jayaramulu, K.; Maji, T. K.; Narayana, C. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11006.
- (43) Cacho-Bailo, F.; Caro, G.; Etxeberria-Benavides, M.; Karvan, O.; Tellez, C.; Coronas, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11283.
- (44) Li, Y.; Liang, F.; Bux, H.; Yang, W.; Caro, J. *J. Membr. Sci.* **2010**, *354*, 48.

Chapitre IV

Chapitre IV

Croissance de polymère de coordination à Transition de Spin (TS) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : étude préliminaire

I.	Généralités sur la transition de spin	141
I.1.	L'ion Fe(II) et la théorie du champ des ligands	142
I.2.	Détection de la TS	143
I.2.1.	Courbes de TS	143
I.2.2.	Techniques expérimentales	145
I.2.2.a.	diffraction des rayons X sur monocristal	145
I.2.2.b.	Mesures de susceptibilité magnétique	145
I.2.2.c.	Spectroscopie Mössbauer	145
I.2.2.d.	Spectroscopie optique	146
I.2.2.e.	Spectroscopie vibrationnelle	147
II.	Mise en forme et structuration de matériaux bistables à TS : précédents bibliographiques	147
III.	Composite à TS suivant l'approche étape par étape dynamique : influence des paramètres expérimentaux	150
III.1.	Influence de la fonctionnalisation	150
III.2.	Influence de la concentration	152
III.3.	Influence du nombre de cycle	155
IV.	Caractéristiques de la TS pour les composites	157
V.	Conclusions	160
	Références bibliographiques	163

Chapitre IV

Croissance de polymère de coordination à Transition de Spin (TS) dans les pores de membranes d'alumine fonctionnalisées : étude préliminaire

Les composés de coordination à base d'ions de métaux de transition peuvent dans certaines conditions présenter un phénomène de changement d'état de spin sous l'effet d'un stimulus externe (température, pression, irradiation lumineuse ou variation du champ magnétique). Ce phénomène est connu sous le nom de transition de spin (TS). La structure électronique de l'ion est inchangée, mais la répartition des électrons dans les orbitales e_g et t_{2g} est différente, ce qui se traduit par des modifications des propriétés physico-chimiques (propriétés magnétiques, couleur, entres autres ...) de ces composés. Les composés à transition de spin présentant des caractéristiques de commutation trouvent alors des applications dans des dispositifs comme les capteurs, par exemple. Dans ce chapitre, la mise en forme et la structuration dans les membranes d'alumine fonctionnalisées d'un matériau à transition de spin est explorée. Le composé modèle choisi pour ce faire est le polymère de coordination de formule : $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (avec pz = pyrazine). Ce quatrième chapitre est organisé en trois paragraphes. Le premier présente quelques généralités de la transition de spin et les méthodes de caractérisation associées à l'étude du phénomène. Le deuxième dresse un état des lieux rapide des précédents bibliographiques concernant la mise en forme et la structuration de polymère de coordination à transition de spin dans des matrices diverses. La mise en forme de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dans les membranes d'alumine fonctionnalisée est abordée dans le paragraphe III.

I. Généralités sur la transition de spin

Le phénomène de transition de spin a été reporté par Cambi *et al.*¹ il y a plus de quatre-vingt ans avec la préparation et l'étude des propriétés magnétiques d'une série de complexes de Fe(III) à ligand dithiocarbamates et dérivés (Figure 4.1).

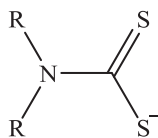


Figure 4.1. Ligand dithiocarbamate.

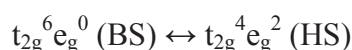
Ces complexes présentaient pour l'époque des propriétés magnétiques surprenantes à température ambiante, puisque certains montraient un moment magnétique correspondant à cinq électrons non appariés (nommé plus tard, état Haut-Spin, HS) alors que d'autres présentaient un moment magnétique ne correspondant qu'à un seul (nommé plus tard, état Bas-Spin, BS). Certains complexes de Fe (III) montraient également un comportement HS à température ambiante et un comportement BS lors d'un refroidissement.¹⁻⁴ Par la suite de nombreux complexes à transition de spin de Fe (III) ont été synthétisés.⁵⁻¹⁰

Plus de trente ans après la découverte du phénomène de transition de spin, les premiers complexes de coordination de Fe(II) présentant également des propriétés à TS, ont vu le jour.^{11,12} Depuis, de nombreux exemples ont été reportés dans la littérature, et d'autres complexes de coordination à base de métaux de transition de la série 3d tels que le cobalt (II), le chrome (II), et le manganèse (II) ont été étudiés pour leurs propriétés de TS.^{13,14} Le matériau cible [Fe(pz)NiCN₄] étant basé sur des ions Fe(II) dans un environnement octaédrique (Oh), dans ce qui suit, nous discuterons des exemples portant sur cet ion métallique, dans cet environnement.

I.1. L'ion Fe(II) et la théorie du champ des ligands

L'apparition du phénomène de TS dans les complexes de métaux de transition est gouvernée par la relation entre la force du champs de ligand et l'énergie d'appariement des électrons.^{15,16} Les complexes octaédriques d'ions de configuration d⁴ à d⁷ peuvent être à la fois HS ou BS. Leur état de spin va dépendre de la force du champ de ligand ; si celle-ci est plus faible ou plus grande que l'énergie d'appariement des électrons, des états HS ou BS seront respectivement rencontrés. Pour qu'une TS thermo-induite ait lieu, la différence de l'énergie libre de Gibbs entre les deux états de spin doit être de l'ordre de l'énergie thermique k_BT.¹⁷ (Figure 4.2) Une augmentation de la température favorise l'état HS et une diminution de la température favorise l'état BS.

Selon son état de spin, la configuration électronique des complexes de Fe(II) est :



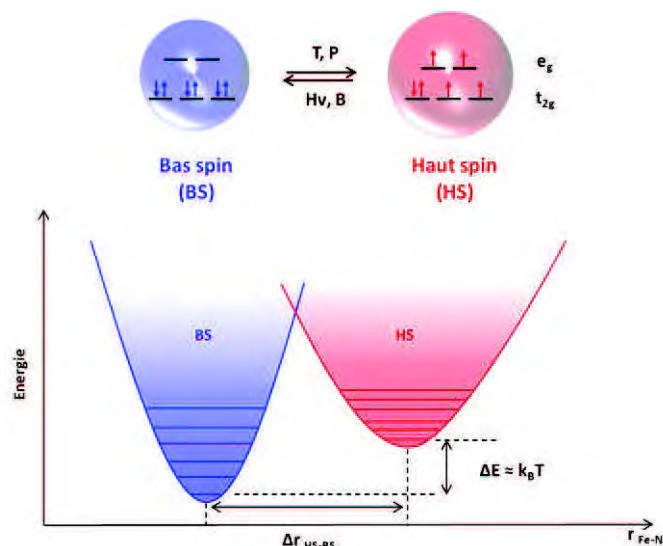


Figure 4.2. Modification de la distribution des électrons entre l'état haut spin et l'état bas spin pour le Fe(II) octaédrique. Les orbitales e_g et t_{2g} proviennent de l'éclatement des orbitales 3d dans un champ octaédrique. Le transfert des électrons des orbitales e_g à t_{2g} pendant la transition HS à BS diminue les distances métal-ligand ainsi que le volume du centre métallique.

I.2. Détection de la TS

Les deux principaux changements lors d'une transition de spin sont :

- la modification des distances métal-ligand due à une modification de l'occupation des orbitales t_{2g} et e_g lors de la TS ;
- la modification des propriétés magnétiques, associées à une variation du nombre d'électrons non appariés.

Le changement de l'état de bas spin (BS) à haut spin (HS) s'accompagne d'une augmentation du paramagnétisme du système qui peut être suivi en fonction de la température pour mettre en évidence la transition de spin thermo-induite. Dans ce qui suit, les différentes techniques permettant de mettre en évidence et de caractériser la transition de spin sont présentées.

I.2.1. Courbes de TS

Traditionnellement, les courbes à transition de spin sont obtenues en traçant la fraction de Fe (II) haut-spin (γ_{HS}) en fonction de la température. Ces courbes sont alors riches en informations et peuvent prendre des formes variées pour des systèmes à l'état solide. La

plupart des courbes qui peuvent être observées sont représentées sur la figure 4.3. Leur allure dépend de la coopérativité* entre les centres métalliques associés à la transition de spin. La transition graduelle illustrée sur la figure 4.3-a est très répandue, elle est observée quand la coopérativité est faible ou dans des systèmes fortement dilués. Chaque Fe(II) subit le phénomène de changement de l'état de spin indépendamment de son voisin.

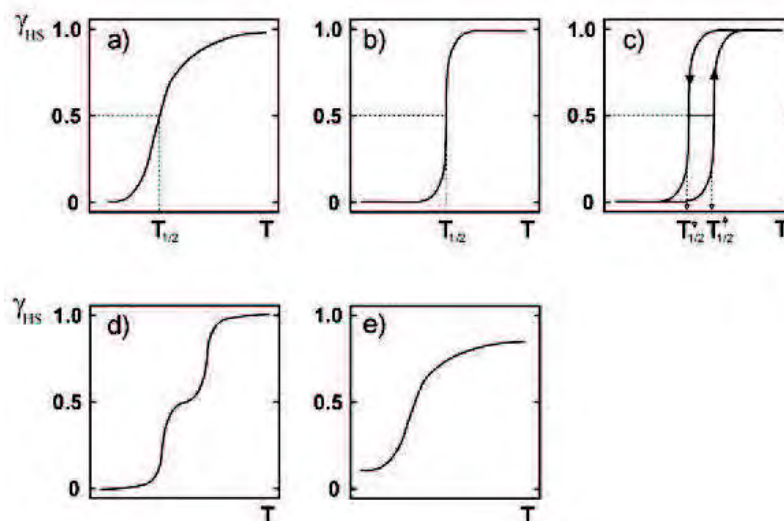


Figure 4.3. Représentation des différents types de transition de spin : (a) graduelle, (b) abrupte, (c) avec hystérésis, (d) en deux étapes et (e) incomplète.

La transition de spin abrupte (Figure 4.3-b) est rencontrée lors d'une grande coopérativité entre les molécules. Quand la coopérativité est plus forte, un cycle d'hystérésis apparaît (Figure 4.3-c). Cette propriété confère une bistabilité au système et donc un effet mémoire. La bistabilité se définit comme la capacité d'un système à être observé sous deux états moléculaires stables distincts. La transition de spin avec hystérésis est définie par deux températures de transition, la première en descente de température ($T_{1/2} \downarrow$), la deuxième en montée de température ($T_{1/2} \uparrow$). La transition de spin en deux étapes (Figure 4.3-d) est relativement rare, elle a été reportée pour la première fois en 1981 pour un complexe de Fe(III).¹⁸ Ce phénomène est notamment observé pour des systèmes binucléaires¹⁹. Enfin, des courbes de TS avec rétention significative de la fraction HS à basse température peuvent être observées (Figure 4.3-e). Ces transitions de spin sont dites incomplètes.

* La coopérativité se définit comme une interaction intermoléculaire d'origine élastique (c'est-à-dire sans transfert important d'énergie).

I.2.2. Techniques expérimentales

I.2.2.a. diffraction des rayons X sur monocristal

En raison de la modification de la longueur des liaisons métal – ligand due au peuplement ou au dépeuplement des orbitales e_g anti-liantes lors de la TS, la diffraction des rayons X sur monocristal peut être utilisée pour mettre en évidence les changements de longueur de liaison affectant la structure de ce type de matériaux.²⁰ Dans notre cas, cette technique n'est pas adaptée pour mettre en évidence le changement d'état de spin des ions Fe(II) dans les composites préparés.

I.2.2.b. Mesures de susceptibilité magnétique

La mesure de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ en fonction de la température est la principale technique de caractérisation des composés à transition de spin. Les variations de la susceptibilité magnétique reflètent la transition d'un état paramagnétique HS vers un état diamagnétique BS du système étudié. Le produit χT pour un matériau à TS est alors déterminé par la dépendance en température des contributions χ_{HS} et χ_{BS} selon l'équation :

$$\chi(T) = \gamma_{HS} \chi_{HS} + (1-\gamma_{HS}) \chi_{BS} \quad (1)$$

Dans laquelle, χ_{HS} et χ_{BS} représentent la susceptibilité des états HS et BS purs, respectivement, et γ_{HS} la fraction molaire de l'état HS. Connaissant χ_{HS} et χ_{BS} , la fraction molaire γ_{HS} peut être alors tracée en fonction de la température, ce qui permet d'obtenir les courbes à TS de la figure 4.3.

I.2.2.c. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe est un outil permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'état de spin du fer dans un composé à transition de spin.²¹ Deux paramètres extraits d'un spectre Mössbauer sont importants. Le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadripolaire ΔE_Q qui varient de manière significative en fonction des fractions de Fe(II)-HS et de Fe(II)-BS. L'aire du signal de résonance est proportionnelle à la concentration des états de spin en présence. Le spectre Mössbauer du composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ enregistré pour trois températures, est donné sur la figure 4.4.

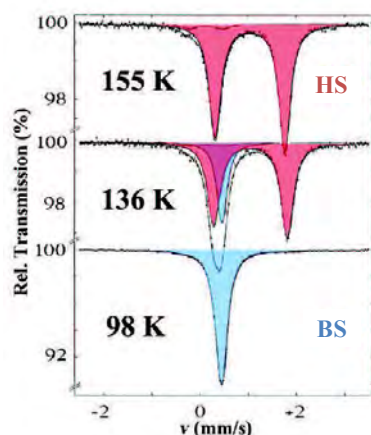


Figure 4.4. Spectre Mössbauer ^{57}Fe du $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (avec ptz = 1-propyl-tetrazole). Le spectre montre une transition de spin à une température de 135 K entre la phase HS (doublet rouge) et la phase BS (singlet bleu).²¹

Le doublet (en rouge) observé à 155 K est caractéristique de l'état HS. Le température de transition de spin se situe à 136 K où coexistent des états HS et BS du matériau $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. A 98 K, le spectre Mössbauer ne présente plus qu'un singlet traduisant le changement de l'état de spin et la présence exclusive de Fe(II) à l'état BS.

I.2.2.d. Spectroscopie optique

La thermochromie est la principale caractéristique qui accompagne la transition de spin. Le changement de couleur peut être facilement observé à l'œil nu ou par des techniques spectroscopiques en température dans la région UV-Visible. A titre d'exemple, le matériau à transition de spin $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont la structure tridimensionnelle est représentée sur la figure 4.5-a présente un changement de couleur du jaune au rouge quand il passe de l'état HS à BS (Figure 4.5-b).²²

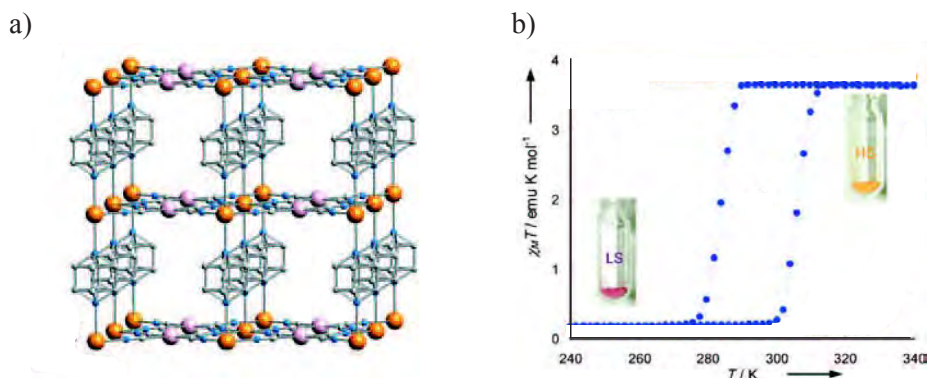


Figure 4.5. Structure 3D du polymère de coordination à TS $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), et propriétés magnétiques associées (b), les images encadrées mettent en évidence le changement de couleur du jaune au rouge lors du passage de l'état HS à BS.²²

I.2.2.e. Spectroscopie vibrationnelle

Comme mentionné précédemment pour les composés à TS à base de Fe(II), la transition d'un état HS à BS s'accompagne d'un transfert des électrons des orbitales antiliantes e_g vers les orbitales t_{2g} . Cela a des répercussions sur la force des liaisons métal-ligand du complexe, et de ce fait sur les modes de vibrations associées aux liaisons métal-ligand observables sur les spectres Infrarouge et Raman. La figure 4.6 montre la structure et les spectre Raman du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (avec phen = ortho-phénantroline) dans son état HS et BS.²³ Le décalage de 2114 à 2070 cm^{-1} est attribuable à la modification de la bande caractéristique de la liaison CN du thiocyanate de l'état HS vers l'état BS.

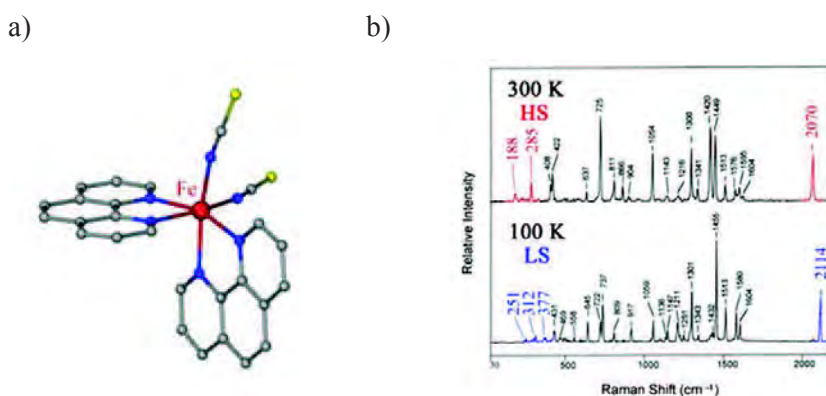


Figure 4.6. Structure (a) et spectre Raman (b) de $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ pour les états HS et BS. Les modifications spectrales sont mentionnées en couleur.²³

II. Mise en forme et structuration de matériaux à TS : précédents bibliographiques

Depuis plusieurs années, un domaine de recherche émergent concerne le contrôle de taille de ces matériaux à TS, non seulement pour élucider les mécanismes et les propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique mais également pour envisager des applications dans les nanotechnologies.²⁴ De nombreux travaux sont consacrés aussi bien à l'élaboration de films qu'à l'élaboration de nanoparticules de taille contrôlée. Un véritable défi est alors de préserver la bistabilité et les propriétés de transition de spin des composés à l'échelle nano/micrométrique. Les premiers exemples de nanoparticules de composés à TS de type $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été obtenus simultanément par Létard *et al.* et Coronado *et al.* par la technique de micelles inverses.^{25,26} Récemment, Bousseksou *et al.* ont préparé des micro-tiges anisotropes du complexe 1D $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ pour lequel la bistabilité est maintenue à

température ambiante.²⁷ Pour ce faire, le sel métallique $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ et le ligand Htrz (1,2,4-triazole) sont mélangés à température ambiante en milieu aqueux acide. Des tiges de dimension micrométrique sont obtenues après deux mois d'évaporation lente. Un cliché de microscopie ainsi que les propriétés magnétiques de ces dernières sont données sur la figure 4.7. La courbe de susceptibilité magnétique montre une TS avec cycle d'hystérésis de 50 K centré sur la température ambiante.

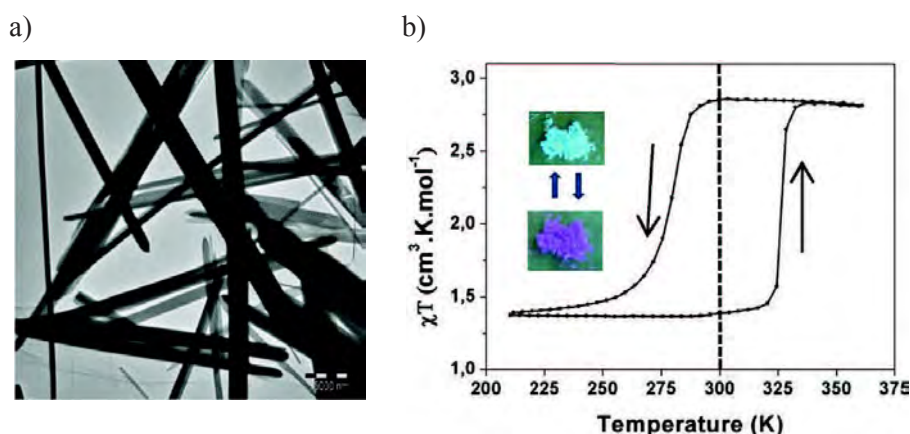


Figure 4.7. Cliché MET des micro-tiges de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (a) et propriétés magnétiques correspondantes. L'encadré de la figure (b) montre le changement de couleur du bleu au violet associé au changement de l'état de spin du Fe(II) .²⁷

Le premier exemple de polymère de coordination bidimensionnels de formulation $[\text{Fe}(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ avec py = pyridine a été reporté en 1996 par Enoki *et al.*²⁸ Ces composés sont également connus sous le nom de clathrates d'Hoffmann.²⁹ Dans ce polymère de coordination, le Fe(II) se trouve dans un environnement octaédrique. Il connecte des complexes de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ plan carré, et deux ligands pyridine complètent la sphère de coordination du Fe(II) . Le réseau formé est de type « grille ». En 2001, Real *et al.* ont utilisé des ligands pontants du type pyrazine (abrégiés pz) (Figure 4.8-a) en lieu et place des ligands pyridine afin d'obtenir des réseaux tridimensionnels de formulation $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$.³⁰ (Figure 4.8-b) Ces polymères de coordination sont intéressants car outre leurs propriétés de TS, ils présentent une porosité potentielle.

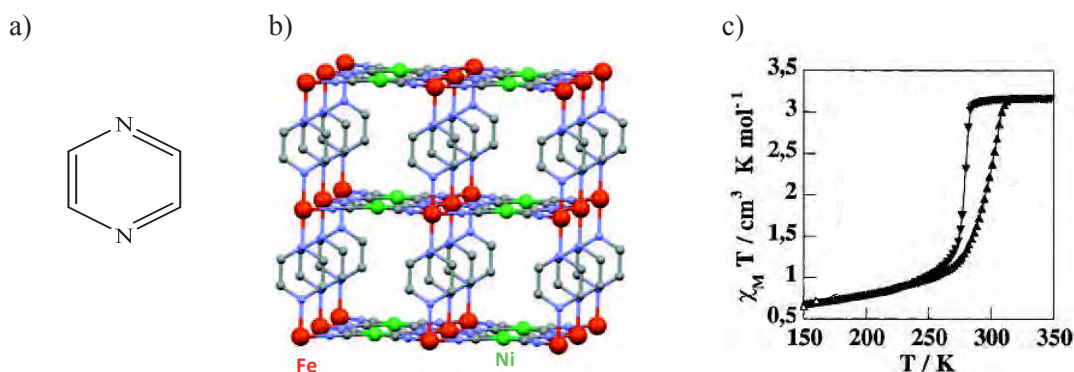


Figure 4.8. (a) Ligand pyrazine (pz), espaceur organique utilisée dans le polymère de coordination $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, (b) structure de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, et (c) courbes $\chi_M T$ en fonction de la température pour $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.³¹

La courbe de susceptibilité magnétique décrivant la variation de $\chi_M T$ en fonction de T pour $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ montrent que $\chi_M T$ est égal à $3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à haute température, ce qui est en accord avec $S = 2$ à l'état HS. Les températures de transition en descente ($T_{1/2 \downarrow}$) et montée de température ($T_{1/2 \uparrow}$) sont respectivement de 280 K et 305 K. De plus, 15 % des molécules restent piégées à l'état HS à basse température.³¹

De nombreux exemples dans la littérature traitent de la mise en forme de ce polymère de coordination à TS dans des matrices ou sur des surfaces.³² En 2013, Larionova *et al.* ont reporté la synthèse étape-par-étape et la caractérisation de nanocomposites à propriétés de TS basés sur des nanoparticules (3-5 nm de diamètre) du matériau $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Des polysaccharides tels que le chitosane et l'alginate ont été utilisés comme matrice (Figure 4.9-a).³³ Les billes micrométriques de ces composites présentent des propriétés thermochromes (Figure 4.9-b). Néanmoins, leurs propriétés magnétiques ne sont pas totalement similaires à celles obtenues pour $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dans sa version massive. En effet, comme en témoigne la figure 4.9-c, la transition de spin pour le composite est graduelle, et sans cycle d'hystérésis. Selon une approche étape-par-étape, les mêmes auteurs ont également préparé des composites de type $\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ /silices ou verres poreux capables de piéger de l'iode.³⁴

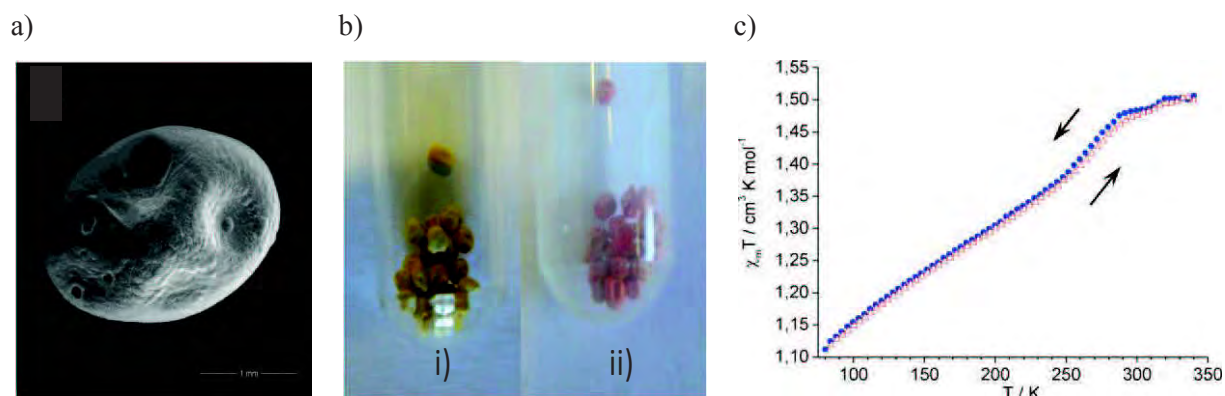


Figure 4.9. Clichés MEB des billes nanocomposites $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -alginate (a), coloration des billes nanocomposites à température ambiante (i) et après immersion dans l'azote liquide (ii), et (c) courbe de la variation thermique de $\chi_m T$ de $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ -alginate.³³

Dans la suite de ce chapitre, l'approche étape par étape explicitée dans les chapitres précédents est utilisée pour mettre en forme et structurer le PCP à TS $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dans les membranes d'alumine. L'objectif est d'accéder à des composites à TS, et, selon le degré de remplissage des membranes et la stabilité chimique du PCP lors de la dissolution de celles-ci, d'essayer de récupérer des nanostructures 1D de polymère de coordination à TS.

III. Composite à TS suivant l'approche étape par étape dynamique : influence des paramètres expérimentaux

Toutes les expériences décrites dans cette partie ont été réalisées avec des solutions préparées dans l'éthanol et selon des cycles de filtration de 40 min dont les étapes sont détaillées ci-dessous :

- Cycle à 4 étapes dans l'éthanol sous N_2 :
 - a) 10 min de filtration de la solution de $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 - b) 10 min de filtration de la solution de $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
 - c) 10 min de filtration de la solution de pyrazine
 - d) 10 min de filtration d'éthanol distillé sous N_2 (étape de lavage)

III.1. Influence de la fonctionnalisation

Dans un premier temps, le rôle de la fonctionnalisation de la membrane à l'APTES sur la croissance du polymère de coordination $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ a été évalué. Les spectres IR et les diffractogrammes RX enregistrés pour des membranes ayant été soumises à $n = 10$ cycles sont montrés sur la figure 4.10. Les spectres IR des deux types de membranes (c.-à-d.,

fonctionnalisée ou pas) sont en accord avec la formation du polymère de coordination $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$.^{35,36} Les bandes observées dans la région spectrale entre 2000 et 2500 cm^{-1} pour le $(\text{TBA})_2\text{Ni(CN)}_4$ sont caractéristiques de l'élongation des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ dans ce complexe. Le décalage observé pour la bande correspondante dans les composites est en accord avec la formation du réseau $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$.³⁰

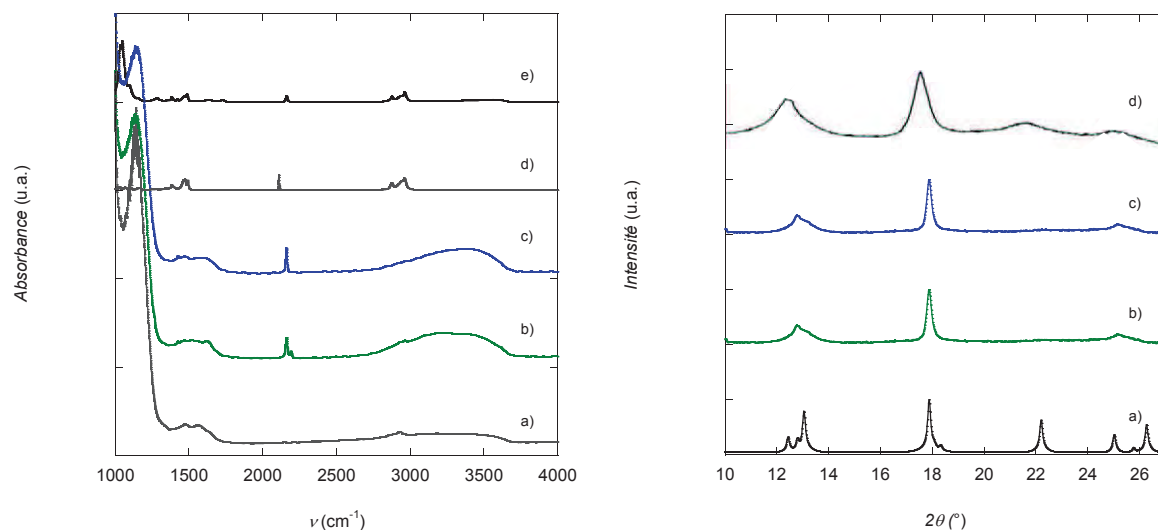


Figure 4.10. A gauche : spectres infrarouge d'une membrane- NH_2 (a), d'une membrane avec et sans fonctionnalisation pour $n = 10$ cycles, (b) et (c), respectivement, de $(\text{TBA})_2\text{Ni(CN)}_4$ (d), et de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$ (e). A droite : Diffractogrammes RX poudre pour $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$ (calculé à partir de la structure RX) (a), pour une membrane composite avec et sans fonctionnalisation pour $n = 10$ cycles, (b) et (c), respectivement et pour les nanocomposites obtenus par Larionova *et al* (d).

Les diffractogrammes enregistrés pour les deux types de membranes composites présentent seulement quatre pics de diffraction larges entre $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$. Ces diffractogrammes sont en accord avec le diffractogramme calculé à partir de la structure RX de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$. Ils sont également en parfait accord avec ceux obtenus pour les nanocomposites de $\text{Ni(pz)[Ni(CN)}_4]$ décrits dans les travaux de Larionova *et al.*³⁴ Les polymères de coordination $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$ et $\text{Ni(pz)[Ni(CN)}_4]$ étant iso-structuraux leurs diffractogrammes RX sont identiques.

Les clichés de microscopie à balayage présentant les tranches des membranes commerciales et pré-fonctionnalisées par l'APTES sont montrés sur la figure 4.11. Bien qu'une faible quantité de cristaux soit présente dans les deux cas, la membrane pré-fonctionnalisée par l'APTES montre une charge en polymère de coordination de coordination plus importante. De plus, celui-ci se répartit de manière plus homogène sur l'épaisseur de la

membrane fonctionnalisée puisqu'il est présent à proximité des deux faces de la membrane. Une quantité moindre de cristaux est observée, pour la membrane non-fonctionnalisée.

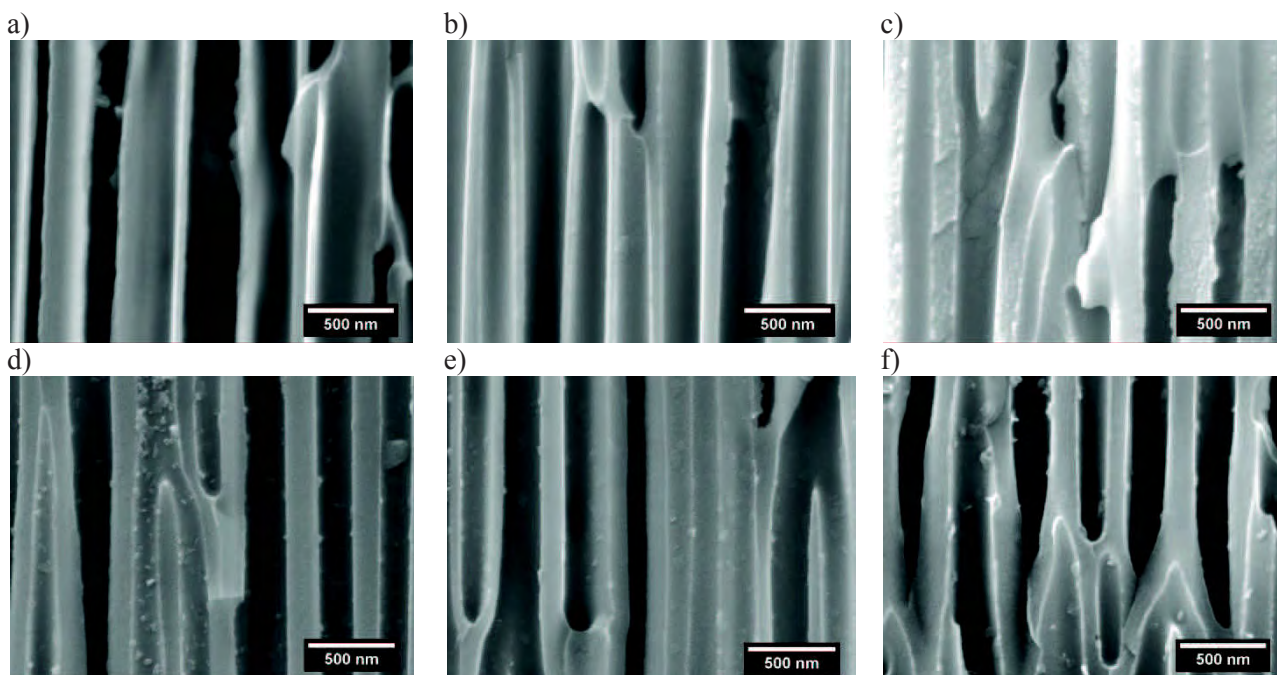


Figure 4.11. Clichés MEB d'une membrane $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$ pour une membrane non-fonctionnalisée (haut) et pour une membrane fonctionnalisée (bas).

Si la fonctionnalisation de la membrane n'a pas d'influence sur la nature de la phase formée, elle permet apparemment d'accroître la quantité et l'homogénéité de la répartition des cristaux de PCP construits dans les canaux. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, des membranes - NH_2 pré-fonctionnalisées par l'APTES sont systématiquement utilisées.

III.2. Influence de la concentration

Comme nous l'avons démontré dans les deux précédents chapitres, la concentration des réactifs peut influencer la croissance et surtout la charge du polymère de coordination. Dans cette partie, nous montrons que l'influence de la concentration des précurseurs s'applique également pour la croissance du polymère $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$. Le tableau 4.1 présente l'évolution de la coloration des membranes obtenues pour 5 cycles de filtrations et pour des concentrations en précurseurs comprises entre 1 mM et 50 mM. Le polymère de coordination massif est obtenu sous la forme de cristaux jaunes ; l'augmentation de la coloration avec la concentration traduit donc une augmentation de la quantité de polymère de coordination formé dans la membrane.





0 mM	1 mM	10 mM	50 mM
			

Tableau 4.1. Evolution de la coloration des membranes- NH_2 composites pour $n = 5$ cycles et des concentrations comprises entre 1 mM et 50 mM.

Les spectres IR obtenus pour ces membranes montrent la même tendance. Une forte augmentation de la bande relative aux groupements cyano est constatée, traduisant une augmentation de la quantité de polymère de coordination $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ au sein de la membrane. L'intensité de cette bande augmente de façon linéaire avec la concentration en réactifs.

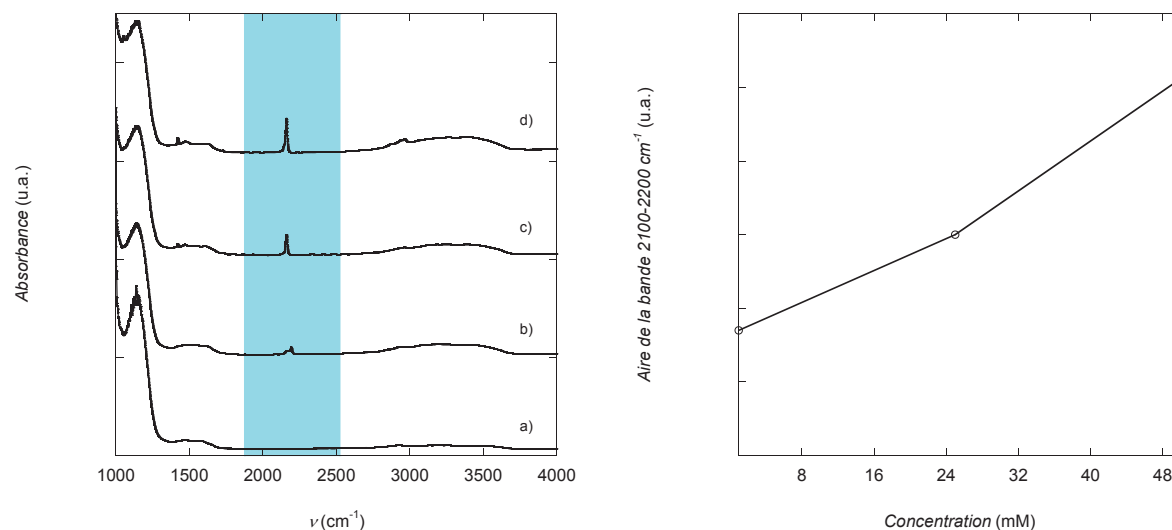


Figure 4.12. A gauche : Spectres infrarouge d'une membrane – NH_2 pour $n = 0$ cycles (a), et $n = 5$ cycles pour une concentration en précurseurs de 1 mM (b), 10 mM (c) et 50 mM (d). La bande caractéristique des groupements cyano est surlignée en bleu, celle-ci nous sert de référence pour intégrer l'aire sous la courbe entre 2000-2500 cm^{-1} (à droite).

Les diffractogrammes des rayons X obtenus pour ces membranes sont donnés sur la figure 4.13. A l'examen de ces diffractogrammes, il apparaît clairement qu'une concentration minimale de précurseurs de 10 mM est nécessaire pour obtenir le matériau $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

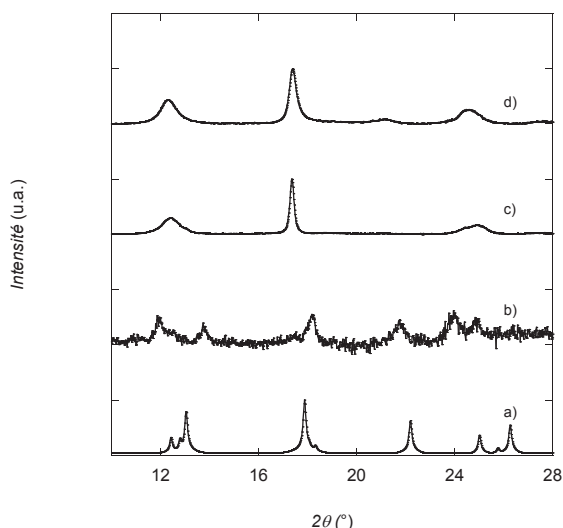


Figure 4.13. Diffractogrammes RX poudre pour (a) $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$ (simulé à partir de la structure RX), pour une membrane $-\text{NH}_2$ pour $n = 5$ cycles et une concentration en précurseurs $C = 1$ mM (b) $C = 10$ mM (c) et $C = 50$ mM (d). Le décalage des pics de diffraction observé peut être dû à une différence entre la température d'enregistrement des diffractogrammes pour le monocristal (150 K) et pour les membranes composites (298 K).

Les clichés de microscopie électronique à balayage des membranes composites correspondantes (concentrations en réactifs comprises entre 1 mM et 50 mM) sont montrés sur la figure 4.14. La membrane est quasiment exempte de cristaux pour une concentration en réactifs de 1 mM, alors que des revêtements cristallins d'une dizaine de nanomètres sont obtenus pour des concentrations de 10 mM et de 50 mM. Comme mentionné lors de l'examen des composites à base de ZIF-8, le clivage de la membrane avant analyses de microscopie peut éjecter les cristaux du PCP hors de la matrice, ce qui peut minimiser la quantité de PCP observée dans la membrane. En revanche, comme en témoigne la figure 4.14-c, le colmatage de la face d'entrée des réactifs est constaté, sur une épaisseur de 2 μm , pour la plus forte concentration.

Au vu de ces résultats, la concentration de 10 mM semble être la mieux adaptée pour la mise en forme du polymère de coordination $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$, car celle-ci permet une croissance efficace du matériau souhaité, et la localisation exclusive de ses cristaux dans les pores de la membrane.

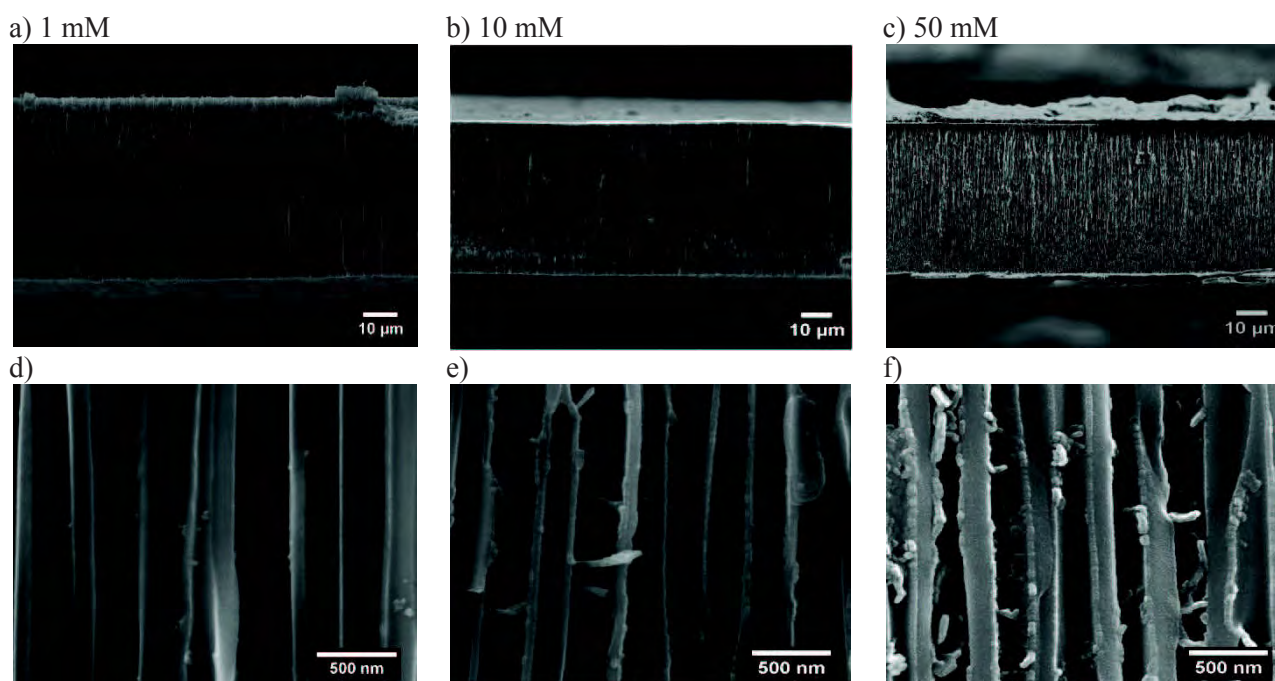


Figure 4.14. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane - NH_2 avec $n = 5$ cycles et une concentration en précurseurs de 1 mM (a), 10 mM (b) et 50 mM (c). Les images (d-f) correspondent à des zooms (région centrale) des images montrées dans (a-c).

Dans la suite de ce chapitre, des concentrations en précurseurs de 10 mM ont été utilisées afin d'accéder à un remplissage optimal de la membrane tout en s'affranchissant du colmatage de la face A de celle-ci.

III.3. Influence du nombre de cycle

Les résultats préliminaires présentés dans cette partie visent à montrer l'influence du nombre de cycle sur la formation de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4]$ dans les canaux des membranes. Ils ont été obtenus après $n = 5$ cycles et 10 cycles de traitement avec des solutions de réactifs de concentration 10 mM, selon les conditions opératoires précisées précédemment. Les photos montrant l'évolution de la coloration des membranes sont présentées dans le tableau 4.2.




0 cycle	5 cycles	10 cycles
		

Tableau 4.2. Evolution de la coloration des membranes- NH_2 composites pour des concentrations en précurseurs de 10 mM

L'augmentation de la coloration jaune caractéristique de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$ à l'état HS est en faveur de l'augmentation de la quantité de polymère de coordination dans la membrane. Cette augmentation de la quantité de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$ avec le nombre de cycle a également été mise en évidence par infrarouge (Figures 4.15) en suivant l'augmentation de la bande cyano en fonction du nombre de cycle appliqués sur les membranes.

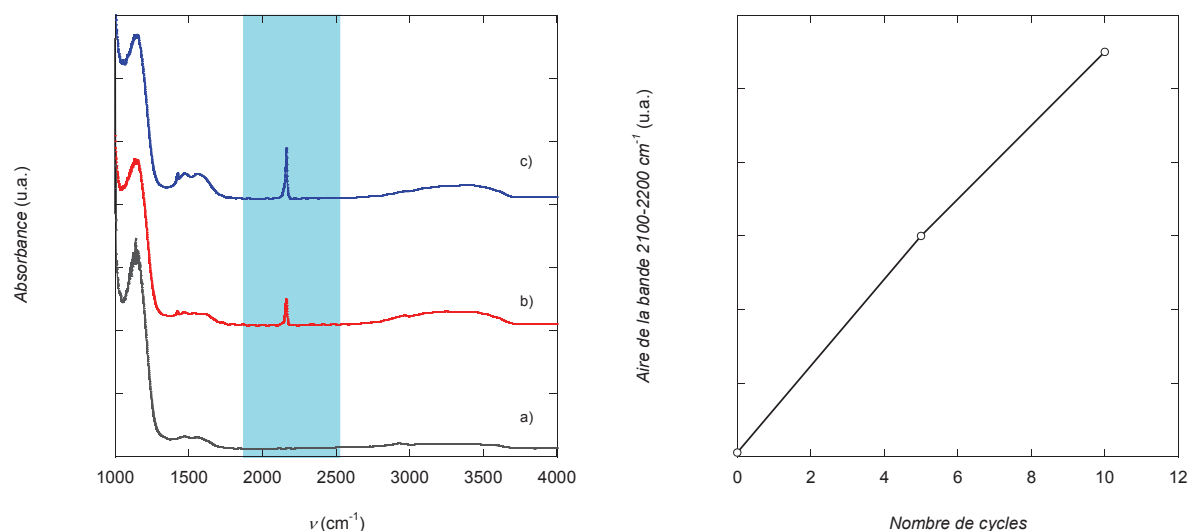


Figure 4.15. A gauche : Spectres infrarouge d'une membrane - NH_2 pour $n = 0$ cycles (a), $n = 5$ cycles (b), $n = 10$ cycles (c). La bande caractéristique des groupements cyano est surlignée en bleu, celle-ci nous sert de référence pour intégrer l'aire sous la courbe entre 2000-2500 cm^{-1} (à droite).

Les clichés de microscopie électronique à balayage pour des membranes obtenues à l'issue de 5 et 10 cycles montrent la formation de feuillets constitués de cristallites agrégées. La taille de ces objets augmente avec le nombre de cycle. La taille moyenne des particules constatée pour 5 cycles de filtration est de 25 nm versus 30 nm pour 10 cycles de filtration. Leur distribution dans les canaux reste inhomogène entre la face d'entrée du flux de réactif et la face de sortie. Les clichés de la région centrale sont montrés sur la figure 4.16.

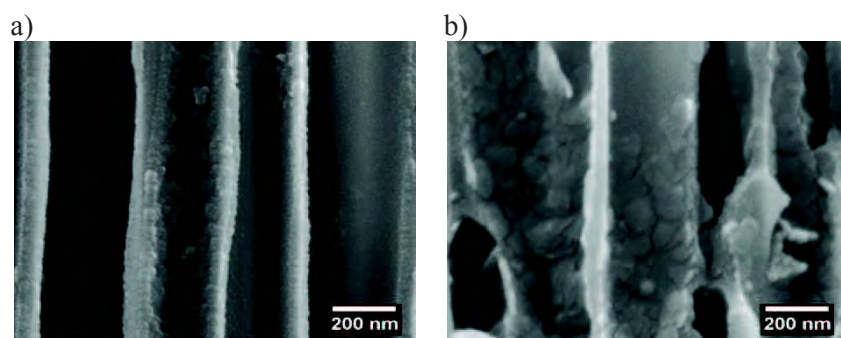


Figure 4.16. Clichés MEB pour la tranche (région centrale) d'une membrane - NH_2 avec $n = 5$ cycles (a) et $n = 10$ cycles (b) permettant d'apprécier la taille des nanoparticules formées.

Une estimation de la charge massique en polymère de coordination $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ est obtenue dans les deux cas par analyse élémentaire du carbone. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.3. Ils sont en accord avec l'augmentation constatée par infrarouge. Dans le cas présent, des charges massiques en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ de l'ordre de 2,9 % et 4,4 % sont déduites pour les membranes $n = 5$ cycles et $n = 10$ cycles, respectivement.

Echantillon	C %	C % ^[a, b] corrigé	$\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ^[c] à partir de C %
membrane – NH_2 ($n = 0$)	0,35		
membrane – NH_2 ($n = 5$)	1,26	0,91	2,85
membrane – NH_2 ($n = 10$)	1,77	1,42	4,42

Tableau 4.3. Résultats des analyses élémentaires et valeurs des charges massiques en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ pour les membranes – NH_2 pour $n = 5$ cycles et pour $n = 10$ cycles . [a] valeurs moyennes. [b] Valeurs corrigées obtenues en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour la membrane – NH_2 à celui pour la membrane composite. [c] Charge massique en $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Ces membranes obtenues à l'issue de 5 ou 10 cycles de filtration ont été utilisées pour étudier les propriétés de transition de spin des composites.

IV. Caractéristiques de la TS pour les composites

Un changement de couleur thermo-induit est observé lorsque la membrane est immergée dans l'azote liquide. A température ambiante, les composites $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ /membrane d'alumine sont jaunes ; ils deviennent rouges lors du refroidissement de la membrane jusqu'à 77K, ce qui est en accord avec le passage de l'état HS à l'état BS du matériau construit dans les canaux de la membrane (Tableau 4.4).

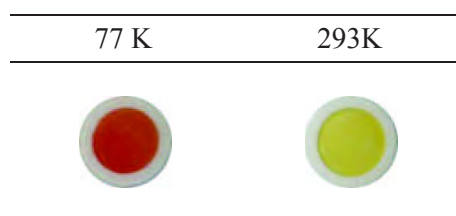


Tableau 4.4. Images des membranes composites – NH_2 pour $n = 10$ cycles, dans l'état BS à gauche et dans l'état HS à droite.

Les mesures de susceptibilité magnétique pour des membranes $n = 5$ cycles et $n = 10$ cycles sont présentées sous la forme $\chi_M T = f(T)$ sur la figure 4.17-a. L'échantillon est préalablement activé pendant 30 min à 400 K, et la mesure de susceptibilité magnétique commence en descente de température à 350 K afin de s'assurer que tous les ions Fe(II) se trouvent à l'état HS. Pour $n = 5$ cycles, ces mesures montrent une transition de spin graduelle incomplète sans cycle d'hystérésis. A 400 K, la valeur de $\chi_M T$ est de $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur de $\chi_M T$ diminue lentement jusqu'à 250 K puis atteint $1,61 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100 K. Une estimation de la charge massique du polymère de coordination de la membrane est possible par la mesure de susceptibilité magnétique en comparant la valeur de $\chi_M T$ à haute température pour le composite à celle attendue pour le matériau massif. Une charge massique en PCP de 3 % est estimée ; cette valeur est en bon accord avec celle déterminée par analyse élémentaire du carbone.

Un comportement magnétique différent est constaté pour une membrane traitée selon 10 cycles de filtration (figure 4.17-b). Une courbe de transition de spin avec un cycle d'hystérésis de largeur 10 K, et centré autour de 242 K est obtenue. A 400 K, la valeur de $\chi_M T$ est plus importante ($5,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Cette valeur de $\chi_M T$ diminue également lentement jusqu'à 250 K puis atteint $2,65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100 K.

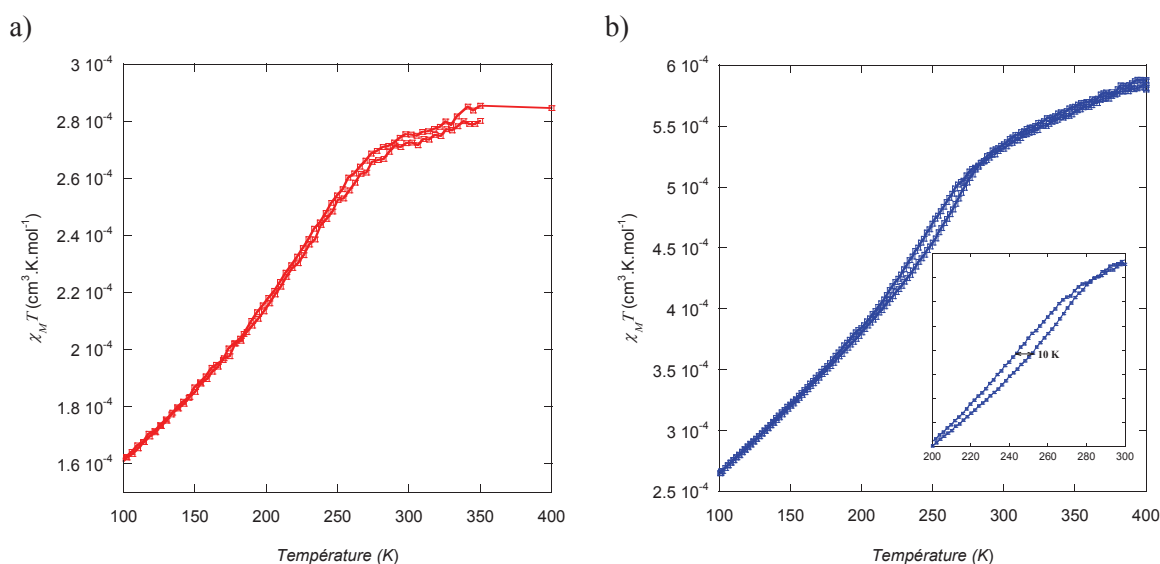


Figure 4.17. Evolution de $\chi_M T$ en fonction de la température pour la membrane composite avec $n = 5$ (a) et $n = 10$ cycles (b). Le graphe dans l'encadré est un zoom de la plage de température 200-300 K du graphe (b).

La variation de la fraction haut spin (HS) en fonction de la température pour les composites avec $n = 5$ et 10 cycles est donnée sur la figure 4.18. Elle permet de comparer le comportement magnétique des deux composites (évolution de la transition de spin, fraction HS résiduelle, entres autres ...). Les membranes composites ayant été activées 30 min à 400 K, nous avons fait l'hypothèse qu'à l'issue de l'activation, la fraction de l'échantillon à l'état HS est de 1. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, pour la membrane obtenue pour 5 cycles de filtration, une transition de spin graduelle sans cycle d'hystérésis est constatée. On remarque également un décalage de la transition HS vers BS vers une température de transition plus basse. La modification du comportement de la transition de spin s'accompagne d'une augmentation de la fraction HS résiduelle à basse température. Elle est estimée environ à 60 % à 100 K. Dans le cas de membrane composite obtenue pour 10 cycles de filtration, une transition de spin plus abrupte est observée. En outre, apparait un cycle d'hystérésis, centré à 242 K. Une fraction résiduelle plus faible de Fe(II) à l'état HS est également notée à 100 K (environ 40 %). De manière générale, l'apparition du cycle d'hystérésis et l'augmentation de la température de transition sont accompagnées par une diminution de la fraction résiduelle de HS.

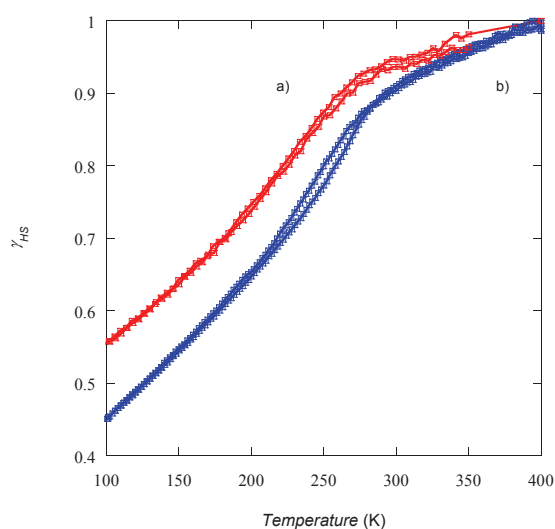


Figure 4.18. Evolution de la fraction molaire à l'état HS (γ_{HS}) en fonction de la température pour la membrane composite avec $n = 5$ cycles (a) et (b) $n = 10$ cycles.

Les différences de comportement magnétique entre des membranes obtenues pour 5 et 10 cycles peuvent trouver des explications dans la littérature. En effet, il a été démontré que les propriétés de transition de spin dépendent de la taille des particules du matériau. Real *et al.* ont étudié l'influence de la taille de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ sur les propriétés

magnétiques. Leurs travaux ont montré que la réduction de la taille des particules s'accompagne d'une transition de spin plus graduelle avec un décalage de la transition de spin vers des températures plus basses, et que le cycle d'hystérésis se rétrécit jusqu'à disparaître totalement pour des particules de taille inférieure à 14 nm.³⁷ Des résultats similaires sont obtenus par Bousseksou *et al.* pour le matériau $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4]$ étudié dans le cas présent (Figure 4.19).³⁸

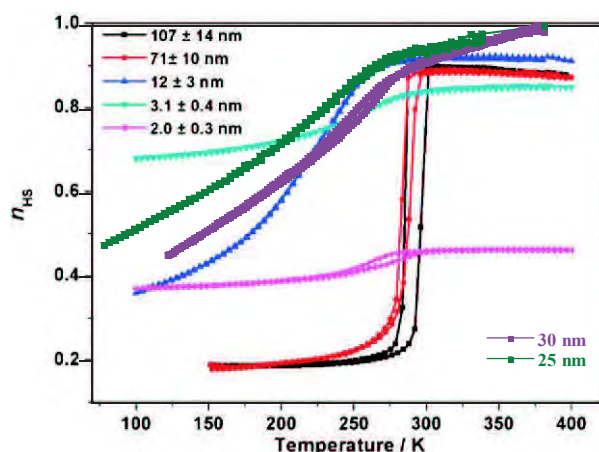


Figure 4.19. Evolution de la courbe de TS en fonction de la taille des particules étudiées dans le cadre des travaux de Bousseksou *et al.*³⁸ et pour les membranes composites obtenues pour $n = 5$ (courbe verte) et $n = 10$ cycles de filtration (courbe violette).

Nous pouvons noter que pour des tailles de particules supérieures à 71 nm, les courbes à TS présentent un cycle d'hystérésis et que pour des nanoparticules de tailles inférieures (12 et 3,1 nm) des transitions de spin graduelles décalées vers des températures plus basses sont mises en évidence. Ces résultats sont en accord avec la taille des particules observées dans les composites $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ /membrane d'alumine synthétisés et les comportements magnétiques associés à nos composites.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré que notre approche peut également permettre de construire des matériaux à transition de spin dans les membranes d'alumine fonctionnalisées. Dans ce cas, la fonctionnalisation n'influence pas la phase formée, mais elle permet néanmoins d'accroître la quantité de cristaux de $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ dans la membrane. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus pour 10 cycles de filtration et une concentration en réactifs de 10 mM. Pour ces nanocomposites $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ /membrane

d'alumine, une transition de spin centrée sur 242 K avec un cycle d'hystérésis de 10 K est observée. Les propriétés magnétiques sont donc différentes de celles observées pour le matériau massif en termes de température de transition et forme de l'hystérésis. La réduction de la taille des particules lors de la formation du composite peut expliquer les différences observées. De plus, les propriétés thermochromes des composites ont pu être mises en évidence de façon qualitative.

La préparation de membranes présentant un remplissage plus homogène et une charge massique plus élevée fera l'objet de nos prochaines études, dans le but d'obtenir des nanofibres de matériaux de spin après dissolution du template, à l'image de celles obtenues dans le cadre du chapitre III pour le polymère de coordination ZIF-8. Une caractérisation plus poussée des composites puis des nano-objets pourra être envisagée par les techniques complémentaires (Spectroscopie Mössbauer, Raman ...) décrites en introduction de ce chapitre.

Références bibliographiques

- (1) Cambi, L.; Cagnasso, A. *Sci. Fis. Mat. Nat.* **1931**, *13*, 809.
- (2) Cambi, L.; Malatesta, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1937**, *70*, 2067.
- (3) Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1931**, *64*, 2591.
- (4) Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1933**, *66*, 656.
- (5) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, *280*, 235.
- (6) Grunert, C. M.; Schweifer, J.; Weinberger, P.; Linert, W.; Mereiter, K.; Hilscher, G.; Müller, M.; Wiesinger, G.; van Koningsbruggen, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 155.
- (7) König, E. *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 471.
- (8) Larionov, S. V. *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 237.
- (9) Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101.
- (10) Weber, B.; Jäger, E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 465.
- (11) Madeja, K.; König, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 377.
- (12) Baker, W. A., Jr.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184.
- (13) Rao, C. N. R.; Seikh, M. M.; Narayana, C. In *Spin-State Transition in LaCoO₃ and Related Materials*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2004; Vol. 234, p 1.
- (14) Goodwin, H. A. In *Spin Crossover in Cobalt(II) Systems*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2004; Vol. 234, p 23.
- (15) Schläfer, H. L.; Gliemann, G. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*; Akademische Verlagsgesellschaft: Wiesbaden, Germany, 1980.
- (16) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, Melbourne, Tokyo, 1994.
- (17) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- (18) Ryabova, N.; Ponomarev, V.; Zelentsov, V.; Atovmyan, L. *Kristallografiya* **1981**, *26*, 101.
- (19) Real, J. A.; Bolvin, H.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Kahn, O.; Varret, F.; Zarembowitch, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4650.
- (20) Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1152.
- (21) Müller, E. W.; Ensling, J.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2074.
- (22) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4861.
- (23) Shatruk, M.; Avendano, C.; Dunbar, K. R. In *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2009, p 155.
- (24) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer Berlin Heidelberg: 2004; Vol. 235, p 221.
- (25) Létard, J. F.; Nguyen, O.; Daro, N. In *Nanoparticles of a spin transition compound* 2007, p 31.
- (26) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359.
- (27) Peng, H.; Molnar, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9346.
- (28) Kitazawa, T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, T. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 119.
- (29) Iwamoto, T. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit.* **1996**, *24*, 61.
- (30) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.
- (31) Niel, V.; Martinez-Agudo, J. M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838.
- (32) Cobo, S.; Molnár, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786.
- (33) Larionova, J.; Salmon, L.; Guari, Y.; Tokarev, A.; Molvinger, K.; Molnar, G.; Bousseksou, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236.
- (34) Massasso, G.; Rodriguez-Castillo, M.; Long, J.; Grandjean, A.; Onida, B.; Guari, Y.; Guerin, C.; Larionova, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 179.
- (35) Molnár, G.; Niel, V.; Gaspar, A. B.; Real, J.-A.; Zwick, A.; Bousseksou, A.; McGarvey, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9701.

- (36) Zarembowitch, J.; Bokobza-Sebagh, L. *Spectroc. Acta. A* **1976**, 32, 605.
- (37) Boldog, I.; Gaspar, A. B.; Martínez, V.; Pardo-Ibañez, P.; Ksenofontov, V.; Bhattacharjee, A.; Gütllich, P.; Real, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6433.
- (38) Peng, H.; Tricard, S.; Félix, G.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Salmon, L.; Bousseksou, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10894.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Cette thèse avait pour objectifs **la synthèse et la mise en forme de polymères de coordination microporeux** (PCP, ou MOFs pour *Metal organic Frameworks*) **dans une matrice inorganique macroporeuse** d'alumine, en vue de l'élaboration de **composites PCP/membrane**, puis de l'obtention de **nanostructures unidimensionnelles** après dissolution sélective de la matrice.

Concernant le **premier objectif**, le pré-requis était de **maîtriser la formation et la croissance du PCP dans l'ensemble des canaux** de cette dernière. La **fonctionnalisation préalable de la membrane**, ainsi que **différents paramètres opératoires** (nombre de cycle, concentration en réactifs, étape de lavage intermédiaire) ont été largement étudiés, ce qui a tout d'abord permis de maîtriser les caractéristiques des PCP formés et enfin d'élaborer avec succès **six composites**, le polymère de coordination se localisant quasi-exclusivement dans les pores de la membrane. Ainsi, si la fonctionnalisation de la membrane a permis de **contrôler la morphologie de films cristallins** de HKUST-1, nos travaux montrent qu'elle **influence aussi la phase formée** dans le cas de ZIF-8. Dans le cas de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$, celle-ci n'a d'impact ni sur la morphologie ni sur la phase, alors qu'elle **améliore** en revanche **grandement la quantité de cristaux** formés dans la membrane, à l'instar du nombre de cycle ou de la concentration des réactifs.

Tous ces composites ont été ensuite amplement **caractérisés en termes de morphologie** (MEB), **de composition chimique** (Raman, DRX, IR), **et de propriétés** (magnétiques ou d'adsorption/désorption de gaz). En particulier, les propriétés de transition de spin (TS) de $\text{Fe(pz)[Ni(CN)}_4\text{]}$ ont été mises en évidence qualitativement par des changements de couleur, observés à basse température (77 K), ainsi que par des mesures de susceptibilité magnétique. Cette étude a notamment montré que les propriétés magnétiques (température de transition et présence d'un cycle d'hystérésis) de ce PCP sont étroitement liées à la taille des particules formées dans les canaux de la membrane.

Le **second objectif** de cette thèse visait à obtenir des **nanostructures unidimensionnelles de polymères de coordination microporeux**, après dissolution sélective de la matrice. La nécessité de construire un PCP chimiquement stable vis-à-vis des conditions de dissolution de la membrane, a alors orienté notre choix vers ZIF-8. Outre l'optimisation des paramètres opératoires, la suppression de l'étape de lavage intermédiaire nous a permis

d'élaborer **pour la première fois des nanostructures de ZIF-8**, de 10 à 15 μm de long et de 170 nm de diamètre. Les observations MEB-FEG et MET ont montré par ailleurs que ces architectures 1D résultent de l'assemblage de nanocristaux, vraisemblablement formés en amont de la membrane. Des analyses complémentaires couplant la microscopie à force atomique et la spectroscopie Raman, ont montré que la composition chimique de ces nanofibres est en accord avec celle du polymère de coordination ZIF-8.

Les travaux réalisés dans la présente étude sont basés sur une approche *bottom-up* permettant l'élaboration et la structuration de nanostructures unidimensionnelles de PCP par filtration étape-par-étape en mode dynamique, au travers d'une membrane d'alumine. Cette approche présente de nombreux avantages, notamment en termes de simplicité et de faible coût, mais également certaines limitations :

- le dispositif de filtration membranaire utilisé impose de travailler à température ambiante, ce qui limite actuellement le choix des PCPs ; seuls les PCPs pouvant être synthétisés à température ambiante peuvent être envisagés ;
- l'élaboration des composites est actuellement chronophage : plusieurs jours ou semaines de synthèse peuvent être nécessaires pour l'élaboration de composites PCP/membrane ;
- la stabilité de la nanostructure est conditionnée par la stabilité chimique du PCP dans les conditions de dissolution de la membrane en milieu soit acide ($\text{pH} < 4$) soit basique ($\text{pH} > 9$).

Pour palier à ces limitations, l'automatisation des opérations de filtration membranaire d'une part et/ou la possibilité de réaliser la filtration des réactifs en température d'autre part, devraient non seulement réduire le temps d'élaboration des composites, mais également permettre d'accéder à la préparation d'autres polymères de coordination, stables chimiquement et/ou présentant d'autres propriétés. Cette étude a en effet ouvert une nouvelle voie, quant à l'élaboration de matériaux moléculaires magnétiques superstructurés, qu'il conviendrait de continuer et de développer.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I.	Solvants, réactifs, membranes d'alumine.....	173
I.1.	Solvants et réactifs	173
I.2.	Membranes d'alumine.....	173
II.	Elaboration des composites	174
II.1.	Dispositif de filtration membranaire.....	174
II.2.	Fonctionnalisation des membranes	176
II.2.1.	Par l'APTES.....	176
II.2.2.	Par l'anhydride succinique.....	176
II.2.3.	Analyses chimiques	177
II.3.	Méthode générale d'élaboration des composites	177
II.4.	Composites à base de cuivre.....	178
II.4.1.	CuBTC	178
II.4.2.	CuBDC.....	179
II.4.3.	CuBPDC	180
II.4.4.	CuBPDC(NO ₂) ₂	180
II.5.	Composite à base de Zinc	181
II.5.1.	ZIF-8	181
II.5.2.	Obtention des nanostructures	182
II.6.	Composite à transition de spin : Fe(pz)[Ni(CN) ₄]	182
III.	Techniques de caractérisation	184
III.1.	Caractérisations chimiques et cristallographiques.....	184
III.1.1.	Infrarouge	184
III.1.2.	Raman.....	184
III.1.3.	Résonance magnétique nucléaire en phase solide	184
III.1.4.	Mesures magnétiques	184
III.1.5.	Diffraction des rayons X sur poudre.....	185
III.1.6.	Diffraction des rayons X sur monocristal.....	185

III.2. Caractérisations élémentaires	185
III.2.1. Analyses élémentaires C, H, N	185
III.2.2. ICP-AES	185
III.3. Analyses thermiques.....	185
III.4. Caractérisations texturales.....	186
III.4.1. Mesures d'adsorption gazeuse.....	186
III.4.2. Taille de pores	186
III.5. Caractérisations morphologiques	186
III.5.1. Mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	186
III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	187
III.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	187
III.5.4. Microscopie à force atomique (AFM)	188
III.5.5. Couplage AFM-Raman.....	188
Références bibliographiques	191

Partie Expérimentale

Dans cette partie sont reportés tous les protocoles de synthèse utiles à l'élaboration des composites MOF/membrane d'alumine, ainsi que tous les appareillages et procédures utilisés pour la caractérisation des composites élaborés et des nanostructures résultantes.

I. Solvants, réactifs et membranes d'alumine

I.1. Solvants et réactifs

Toutes les membranes composites ont été élaborées à partir de solvants et réactifs (sels métalliques et molécules organiques) commerciaux sans purification antérieure (sauf indication contraire).

I.2. Membranes d'alumine

Les membranes d'alumine Anodisc utilisées dans le cadre de cette thèse sont commercialisées par Whatman®. De diamètre 13 mm, elles présentent un diamètre de pores approximatif de 200 nm. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Modèle	Anodisc 13
Epaisseur moyenne membrane	60 μm
Diamètre de la membrane	13 mm
Type de membrane	Anopore oxyde d'aluminium
Matériau support annulaire	Néant
Processus de fabrication	-
Adsorption protéique	Faible
Résistance à l'éclatement	4,5-7,5 bars
Température maximale de mise en œuvre	400°C
Porosité	25-50%
Autoclavable	oui
Indice de réfraction	1,6

Tableau E1. Caractéristiques des membranes Whatman® Anodisc 13.

Des images obtenues par microscopie électronique à balayage des faces A et B ainsi que de la tranche de ces membranes sont représentées ci-dessous.

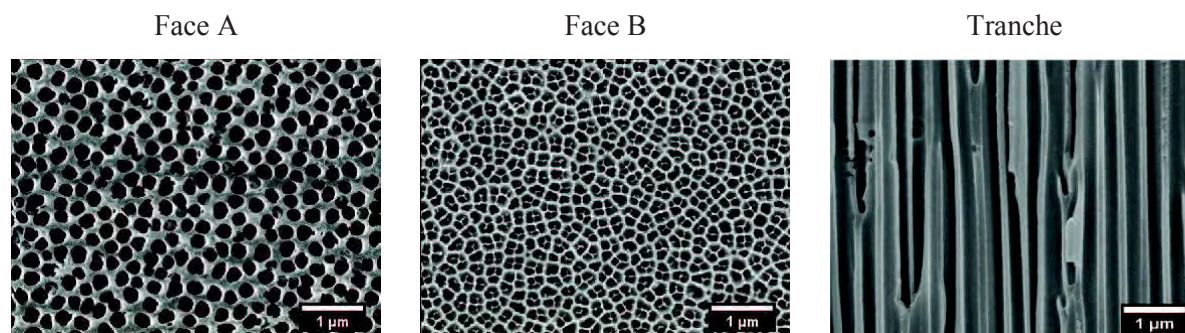


Figure E1. Faces A et B, et coupe transversale des membranes Whatman®.

II. Elaboration des composites

II.1. Dispositif de filtration membranaire

Des pousse-seringues KDS 210 et KDS 230, développés par KD scientific Inc. ont été utilisés pour filtrer de manière contrôlée les solutions de réactifs au travers de la membrane d'alumine. La membrane d'alumine est placée dans un support à membrane Swinnex® 13 de Millipore (face A orientée face au flux des réactifs). Afin d'éviter le colmatage de la membrane par des poussières, un pré-filtre en téflon est systématiquement inséré avant le porte-membrane. Après sélection de la taille de la seringue, le volume, le débit ainsi que le mode de filtration (perfusion/aspiration, perfusion puis aspiration, aspiration puis perfusion ou mode continu) peuvent être sélectionnés et contrôlés.

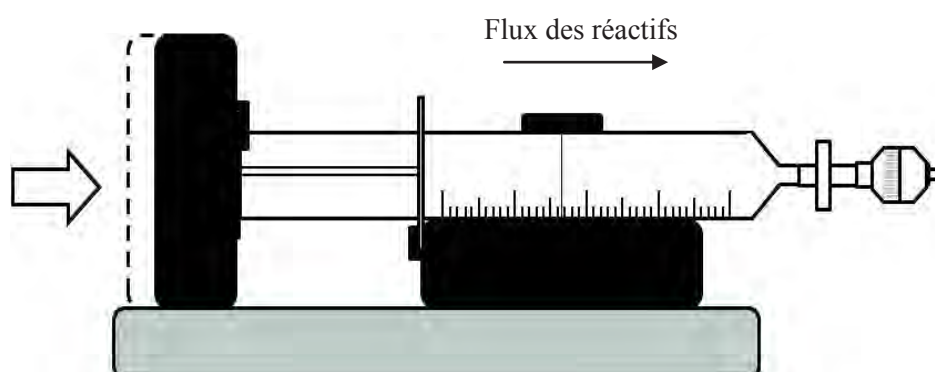


Figure E2. Représentation schématique du dispositif de filtration membranaire.

Les caractéristiques techniques des pousse-seringues utilisés dans le cadre de cette étude sont résumées ci-dessous :

Modèle	KDS 210	KDS 230
Nombre max. de seringues	2	10
Modes	Perfusion/aspiration	Perfusion/aspiration
Gamme de débit	0,001 $\mu\text{L/h}$ à 145 mL/min	0,001 $\mu\text{L/h}$ à 145 mL/min
Précision	$< \pm 1\%$	$< \pm 1\%$
Reproductibilité	$\pm 0,1 \%$	$\pm 0,1 \%$

Tableau E2. Caractéristiques techniques des pousse-seringues KD Scientific 210 et 230.

Le support à membrane Swinnex® 13 dont l'entrée (1) et la sortie du flux (2) sont représentés ci-après contient plusieurs éléments, dont :

- Un joint en silicone Swinnex® (3) permettant l'étanchéité du porte-membrane
- Une membrane de filtration Whatman® Anodisc 13 mm (4)

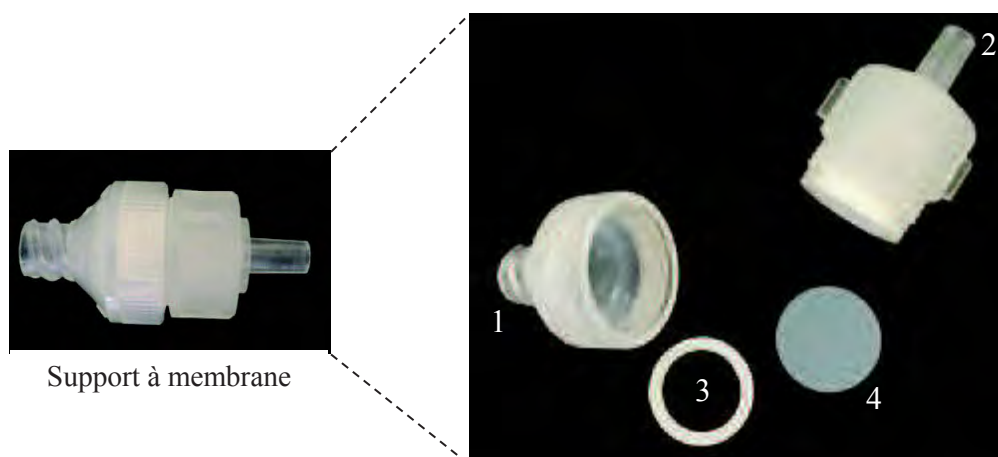
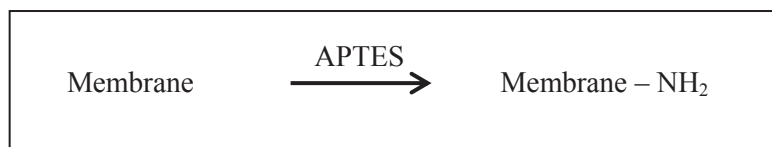


Figure E3. Support à membrane Swinnex® 13 contenant la membrane Whatman et le joint en silicone.

II.2. Fonctionnalisation des membranes

II.2.1. Par l'APTES (protocole adapté des travaux de Martin *et al.*¹)



12 mL de (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) sont ajoutés à un mélange constitué de 90 mL d'éthanol absolu et de 6 mL de tampon acétate à 50 mM et pH=5,1.* La solution résultante est laissée sous agitation 5 min puis 9 mL sont filtrés au travers d'une membrane d'alumine. Après 1h30 de filtration, la membrane est rincée avec de l'éthanol absolu pendant 40 min puis elle est traitée thermiquement à l'étuve à 150°C pendant 1h.

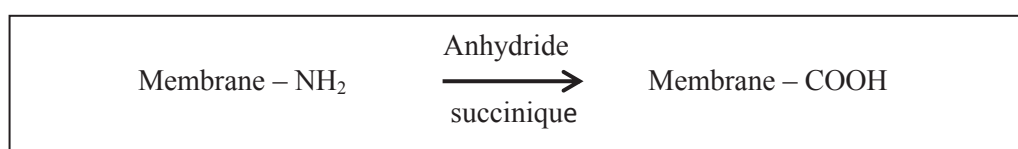
- Débit de filtration : 0,1 mL/min

- Débit de rinçage : 0,1 mL/min

- IR (ν , cm⁻¹) : ν = 1160, 1475, 1558, 2866, 2927, 2800-3700.

- RMN ²⁹Si (δ , ppm) : δ = -60, -66.

II.2.2. Par l'anhydride succinique (protocole adapté des travaux de Liu *et al.*²)



Une solution d'anhydride succinique 0,1 M dans 90 mL de DMF est filtrée au travers d'une membrane fonctionnalisée par l'APTES (Membrane – NH₂).² La membrane résultante est ensuite rincée par filtration de DMF puis d'éthanol puis tirée sous vide à 110°C pendant 4h.

- Débit de filtration : 0,02 mL/min

- Débit de rinçage : 0,04 mL/min

- IR (ν , cm⁻¹) : ν = 1160, 1417, 1475, 1558, 1635, 1717, 2866, 2927, 2800-3700.

* 50 mL de tampon acétate (50 mM, pH = 5,1) sont préparés par mélange de 3,7 mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à 0,2M et de 8,8 mL d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 0,2 M.

II.2.3. Analyses chimiques

	C %	N %
Membrane	0,21	-
Membrane – NH₂	0,35	-
Membrane – COOH	0,75	0,17

II.3. Méthode générale d'élaboration des composites

Tous les composites de matériaux moléculaires synthétisés dans le cadre de cette thèse ont été préparés selon une méthode étape-par-étape en mode dynamique.³ Cette méthode implique la filtration alternative de solutions de sels métalliques puis de ligands organiques selon *n* cycles de filtration, à température ambiante. Le dispositif de filtration membranaire susmentionné a été utilisé de façon systématique. Afin de limiter le colmatage prématuré de la membrane, des étapes de lavages intermédiaires à l'aide d'un solvant organique peuvent être nécessaires.

Des membranes pré-fonctionnalisées à l'APTES ont été utilisées dans cette partie.

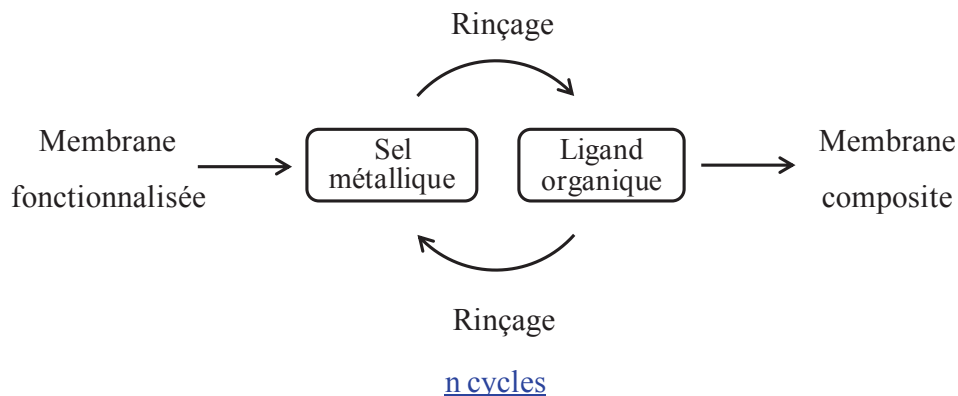


Figure E4. Représentation schématique de l'approche dynamique étape-par-étape.

Dans chaque cas seront mentionnées dans un tableau toutes les informations nécessaires à la préparation des composites (solvant, débit de filtration, nature des réactifs, concentration et durée de filtration). Le cas échéant, des informations concernant la synthèse du matériau massif seront aussi précisées.

II.4. Composites à base de cuivre

II.4.1. CuBTC

Synthèse solvothermale de HKUST-1 ou « CuBTC »

HKUST-1 a été préparé selon la méthode décrite par Schlesinger et al.⁴ Une solution de nitrate de cuivre hemipentahydraté $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}]$ (12,3 mmol. ; 2,86 g) dans 40,5 mL d'eau distillée est mélangée à une solution d'acide benzène tricarboxylique ($\text{H}_3\text{-BTC}$) (8,2 mmol. ; 1,701 g) dans le même volume d'éthanol. Après 10 minutes sous agitation à température ambiante, le mélange est transféré dans un autoclave de 100 mL, puis chauffé progressivement jusqu'à 120°C. Après 24h à 120°C, le mélange est laissé revenir à température ambiante. Le matériau HKUST-1 est récupéré par filtration, puis purifié dans un mélange éthanol/acétone, à reflux, pendant 30min. Après séchage, HKUST-1 est récupéré sous forme d'une poudre bleue microcristalline avec un rendement de 85% (7,0 mmol ; 4,21 g). Ce composé a été utilisé comme référence pour l'IR, les mesures DRX, ainsi que pour évaluer la stabilité chimique du matériau HKUST-1 en milieu acide et alcalin.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1044, 1369, 1447, 1644, 2972, 2800\text{-}3600$.

- Analyses chimiques :

	C %	H %
Calculé pour $\text{Cu}_3\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{20}$	28,87	2,96
Trouvé	28,60	4,48

Synthèse de composite CuBTC/membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 1h30 à 4 étapes			
Solvant	Ethanol absolu	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Acétate de cuivre	1 mM	1	30 min
Ethanol absolu	-	2 et 4	15 min
$\text{H}_3\text{-BTC}$	1 mM	3	30 min

Des spectres IR identiques sont obtenus dans tous les cas.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1377, 1450, 1650, 2866, 2927, 3570, 2800-3700$.

- Analyses chimiques en fonction du nombre de cycles:

	C %	CuBTC %
Membrane	0,21	-
Membrane – NH₂	0,35	-
Membrane 10 cycles	2,22	5,69
Membrane 20 cycles	3,17	8,58
Membrane 30 cycles	3,55	10,80

II.4.2. CuBDC

Synthèse de CuBDC par diffusion lente

Dans un tube à essai, une solution d'acide benzène-1,4- dicarboxylique (H₂-BDC ; 0,25 mmol ; 0,042 g) dans 40 mL d'éthanol 96% réagit par diffusion lente avec une solution d'acétate de cuivre monohydraté [Cu(OAc)₂.H₂O] (0,25 mmol ; 0,049 g) solubilisé dans 25 mL d'éthanol 96%. Au bout de 2 jours, une poudre microcristalline bleu est obtenue. Ce composé a été utilisé comme référence pour l'IR ainsi que pour les mesures DRX.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1391, 1505, 1569, 3566$.

Synthèse de composite CuBDC/membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 2h à 4 étapes			
Solvant	Ethanol 96%	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Acétate de cuivre	1 mM	1	30 min
Ethanol 96%	-	2 et 4	15 min
H ₂ -BDC	1 mM	3	30 min

Des spectres IR identiques sont obtenus dans tous les cas.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1400, 1507, 1573, 2927, 2800-3600$.

II.4.3. CuBPDC

Synthèse de composite CuBPDC/membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 1h30 à 4 étapes			
Solvant	Ethanol 96% Ethanol: DMF (1:1)	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Acétate de cuivre	1 mM	1	30 min
Ethanol 96%	-	2 et 4	15 min
H ₂ -BPDC Ethanol: DMF (1:1)	0,5 mM	3	30 min

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1410, 1542, 1588, 1666, 3580, 2800-3700$.

- Analyses chimiques :

	C %	CuBPDC %
Membrane	0,21	-
Membrane – NH₂	0,35	-
Membrane 6 cycles*	3,48	7,81

II.4.4. CuBPDC(NO₂)₂

Synthèse de composite CuBPDC(NO₂)₂/membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 1h30 à 4 étapes			
Solvant	Ethanol 96% Ethanol: DMA (1:1)*	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Acétate de cuivre	1 mM	1	30 min
Ethanol 96%	-	2 et 4	15 min
H ₂ -BPDC* * Ethanol: DMA (1:1)	0,5 mM	3	30 min

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1348, 1402, 1533, 1611, 2927, 2800-3700$.

* Calculé en utilisant la formule : $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_2\text{BPDC}]$.

II.5. Composite à base de zinc

II.5.1. ZIF-8

Synthèse à TA de la poudre microcristalline de ZIF-8

A température ambiante, une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) dans 12.5 mL de méthanol est ajoutée lentement à une solution de même volume et dans le même solvant de 2-méthylimidazole (0,4 M). Après 12h sous agitation, la poudre blanche microcristalline formée est récupérée ($m = 150$ mg, $\text{rdt} = 30\%$) par filtration, lavée deux fois au méthanol puis séchée à l'air.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1090, 1146, 1180, 1241, 1310, 1383, 1421, 1458, 1496, 1583, 2931, 3133$.

- Analyses chimiques :

	C %	H %	N %
Calculé pour $\text{ZnC}_8\text{H}_{11,7}\text{N}_4\text{O}_{0,85}$	39,55	4,85	23,06
Trouvé	39,21	3,45	23,41

Synthèse de composite ZIF-8/membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 1h30 à 4 étapes			
Solvant	Méthanol	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Nitrate de zinc	100 mM	1	30 min
Méthanol	-	2 et 4	15 min
2-méthylimidazole	400 mM	3	30 min

Cycles de 30min à 3 étapes			
Solvant	Méthanol	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
Nitrate de zinc	100 mM	1	10 min
2-méthylimidazole	400 mM	2	10 min
Méthanol	-	3	10 min

Des spectres IR identiques sont obtenus dans tous les cas.

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1350-1500, 1475, 1558, 2930, 3135, 2800-3600$.

- Analyses chimiques :

	C %	N %	Zn %	ZIF-8 %
Membrane	0,21	-	-	-
Membrane – NH₂	0,35	-	-	-
Membrane 6 cycles	2,57	1,39	1,47	5,23

II.5.2. Obtention de nanostructures

Les nanostructures du matériau moléculaire ZIF-8 ont été obtenues par dissolution alcaline de la membrane. Pour ce faire, un morceau de membrane est immergé dans une goutte de soude de concentration 2 mol/L. Après 20 min, la membrane complètement dissoute, une goutte de la suspension obtenue peut être déposée sur différents supports (grille de microscopie électronique en transmission, wafer de silicium) en vue de la caractérisation des objets.

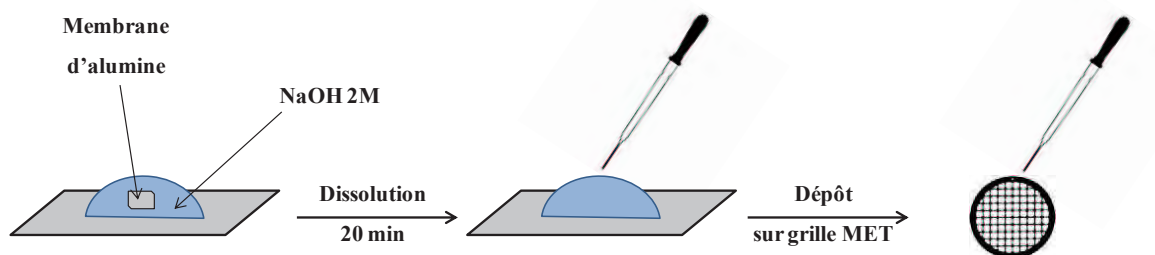


Figure E5. Représentation schématique des étapes de dissolution alcaline des membranes composites en vue de la récupération des nanostructures

II.6. Composite à Transition de spin : $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

La préparation du composite à transition de spin nécessite tout d'abord la synthèse du tetra-*n*-butylammonium tetracyanonickelate (II).

Synthèse de $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

La synthèse de $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ a été réalisée grâce à une réaction de métathèse décrite précédemment.⁵ 0,8 g ($3,32 \cdot 10^{-3}$ mol) tetracyanonickelate(II) de potassium $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$ et 3,31 g ($9,96 \cdot 10^{-3}$ mol) de bromure de tetra-*n*-butylammonium sont ajoutés à un mélange de dichlorométhane et d'eau distillée (1 : 1). Le mélange est agité à température ambiante pendant 2h puis la phase organique collectée. Après évaporation du solvant, le résidu jaune

contenant $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ et $(\text{TBA})\text{Br}$ est séché sous vide. De l'éther éthylique est ajouté à ce résidu jaune, le mélange est agité plusieurs heures, porté à ébullition 5-10 min puis filtré à chaud. L'opération est répétée plusieurs fois. Le bromure de tetra-*n*-butylammonium est éliminé dans la solution d'éther et $(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ isolé avec un rendement de 55% (1,18 g ; $1,83 \cdot 10^{-3}$ mol).

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 737, 882, 1032, 1011-1066, 1384-1490, 2109, 2874, 2945, 2959$.

- Analyses chimiques : (traces éventuelles de TBABr)

	C %	H %	N %
Calculé pour $\text{NiC}_{64,8}\text{H}_{136,8}\text{N}_{7,8}\text{Br}_{1,8}$	63,47	11,25	8,91
Trouvé	63,39	11,91	8,99

Synthèse de composite $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ /membrane d'alumine fonctionnalisée

Cycles de 40 min à 4 étapes			
Solvant	Ethanol distillé sous N_2	Débit	0,05 mL/min
Réactifs	Concentration	Ordre de filtration	Durée de filtration
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 mM	1	10 min
$(\text{TBA})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	10 mM	2	10 min
Pyrazine	10 mM	3	10 min
Ethanol	10 mM	4	10 min

- IR (ν , cm^{-1}) : $\nu = 1160, 1425, 1470, 1541, 1612, 2962, 2800-3600$.

- Analyses chimiques :

	C %	N %	$\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ %
Membrane	0,21	-	-
Membrane – NH_2	0,35	-	-
Membrane 5 cycles	1,26	0,43	2,85
Membrane 10 cycles	1,77	0,77	4,42

III. Techniques de caractérisation

III.1. Caractérisations chimiques et cristallographiques

III.1.1. Infrarouge

Les spectres infrarouges des membranes composites ont été enregistrés sur un spectromètre IRTF Perkin Elmer GX 2000 en transmission. Le porte-échantillon contenant la membrane composite est directement placé dans le compartiment de mesure du spectromètre et le spectre infrarouge est collecté entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Les réactifs de départ ainsi que les poudres obtenues pour les matériaux massifs ont été caractérisés par infrarouge sur un spectromètre IRTF Perkin Elmer Spectrum 100 en mode ATR entre 4000 et 400 cm^{-1} .

III.1.2. Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés par l'intermédiaire d'un spectromètre LABRAM-HR (Horiba-Yobin Yvon). Le spectromètre est équipé d'un détecteur CCD et trois sources lasers sont disponibles (532, 633 et 785 nm).

III.1.3. Résonance magnétique nucléaire en phase solide

Les spectres R.M.N. ^{29}Si en phase solide ont été enregistrés sur un spectromètre de type Bruker Avance 400WB. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de rotation de 8KHz à l'angle magique (angle de $54^{\circ}7$ par rapport au champ magnétique statique).

III.1.4. Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été collectées sur un magnétomètre de type MPMS-5 quantum design entre 100K et 400K (vitesse de balayage : 1 K/min) et sous un champ magnétique de 0,1T. L'échantillon est préalablement activé pendant 30 min à 400 K.

III.1.5. Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre de type X'pert pro (θ - θ) mode de chez Panalytical équipé d'une source cuivre « λ ($\text{Cu}_{K\alpha1}$; $K\alpha2$)=1,54059 ; 1,54439 Å ». Les diffractogrammes sont enregistrés sur la plage de 0° à 40° en 2 θ . Les membranes composites sont directement placées sur le porte-échantillon pour analyse par diffraction en réflexion.

III.1.6. Diffraction des rayons X sur monocristal

Les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante sur un diffractomètre de type Bruker Apex2 équipé d'une source au molybdène.

III.2. Caractérisations élémentaires

III.2.1. Analyses élémentaires C, H, N

Les analyses chimiques (C, H, N) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), à Toulouse sur un analyseur de type Perkin Elmer 2400 série II. Les résultats permettent de remonter aux pourcentages massiques de matériaux moléculaires mis en forme dans les composites. Ils sont comparés aux valeurs théoriques calculées à partir des formules brutes des matériaux

III.2.2. ICP-AES

Les analyses chimiques de métaux ont également été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination sur un appareil de type ICAP 6300 Thermo. Au moins deux membranes composites (soit 20 mg) préalablement dissoutes par attaque acide, sont nécessaires à la mesure.

III.3. Analyses thermiques

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT, à toulouse) sur un appareil de type Setaram Instrumentation TAG16 sous flux d'azote avec une vitesse de chauffage de 90°C/h

de 25°C à 1000°C. Pour l'analyse thermogravimétrique, les membranes sont broyées puis introduites dans un creuset en platine.

III.4. Caractérisations texturales

III.4.1. Mesures d'adsorption gazeuse

Les mesures de sorption pour les membranes d'alumine ainsi que pour les membranes composites ont été effectuées à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), à Dijon.

Une vingtaine de membranes sont nécessaires à la mesure. Celles-ci sont clivées en 2 morceaux, puis introduites dans la cellule de mesure. Avant analyse, les membranes sont activées sous vide (10^{-5} Torr) à 373 K pendant 6 heures afin d'éliminer tous contaminants. La surface spécifique est déterminée par physisorption de N_2 à 77K en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La surface microporeuse est quant à elle déterminée en utilisant la méthode α_s .⁶

III.4.2. Taille de pores

Les diamètres microporeux sont estimés par la méthode Horvath-Kawazoe (HK) en choisissant une géométrie de pore de type cylindrique.⁷

III.5. Caractérisations morphologiques

III.5.1. Mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les mesures de taille de particules en solution ont été réalisées sur un appareil Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments) au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse. Cet appareil mesure la diffusion des particules soumises au mouvement brownien et calcule une distribution de taille des particules au moyen de la relation de Stokes-Einstein. Toutes les mesures ont été faites à 25°C avec un angle de diffusion à 90°. Avant analyse, les suspensions à analyser sont filtrées au moyen d'un filtre PTFE de porosité 0,2 μm dans la cuve de mesure.

III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur différents appareils :

- i) JEOL JSM 6700F du centre de micro caractérisation Raimond Castaing à Toulouse
 - Canon à effet de champ
 - Tension d'accélération de 0,5 à 30 kV
 - Imagerie haute résolution : 1 nm à 15 KV
 - Analyse X (détection d'éléments légers, résolution 135 eV)
- ii) FEI Quanta 250 du Centre de Microscopie Électronique Appliquée à la Biologie (CMEAB) à Toulouse
 - Canon à effet de champ
 - Tension d'accélération de 0,2 à 30 kV
 - Imagerie haute résolution : 1 nm à 30 kV
 - Analyse X (détection d'éléments légers, résolution 135 eV)

Les échantillons sont montés sur des plots en aluminium puis métallisés au platine (dépôt de 2 nm) afin de les rendre conducteurs.

III.5.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyses par microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur différents appareils du centre de micro caractérisation Raimond Castaing à Toulouse :

- i) JEOL JEM 1011
 - Tension d'accélération : 100 kV
 - Imagerie : résolution 4,5 Å
 - Morphologie de routine
- ii) JEOL JEM 2100F
 - Canon à effet de champ
 - Tension d'accélération : 200 kV
 - Imagerie haute-résolution : résolution 2,3 Å - STEM

- Analyse X à l'échelle nanométrique (détection d'éléments légers, résolution 123 eV)

Les échantillons de microscopie électronique en transmission sont préparés par évaporation d'une goutte de la suspension de superstructures déposée sur une grille de cuivre ou de nickel.

III.5.4. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination grâce à un microscope à force atomique SmartsSPM-1000 de la marque AIST-NT. Les mesures ont été effectuées en mode « tapping », en utilisant une pointe en silicium de rayon courbure de 8 nm et une constante de raideur de 40 N/m.

III.5.5. Couplage AFM-Raman

L'analyse AFM-Raman des superstructures de polymères de coordination a été effectuée grâce au dispositif OmegaScope développé par AIST-NT. Ce dispositif combine à la fois l'analyse topographique de la surface grâce au microscope à force atomique ainsi que l'analyse chimique de l'échantillon étudié par l'intermédiaire du spectrophotomètre Raman.

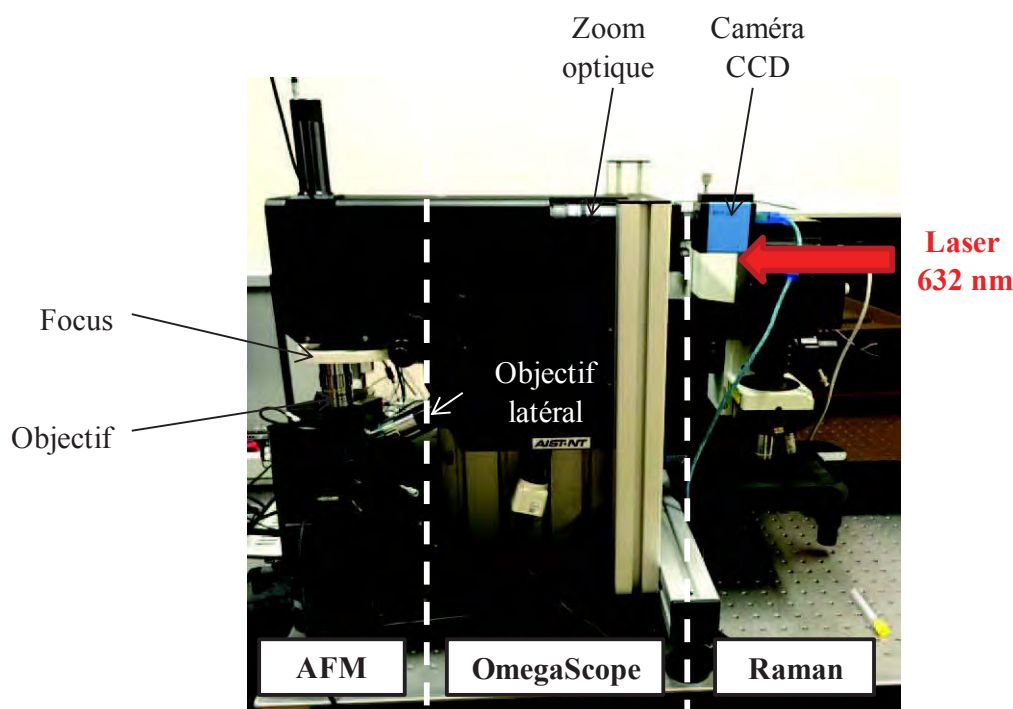


Figure E6. Montage utilisé pour le couplage AFM-Raman

Les échantillons pour les mesures AFM ainsi que pour le couplage AFM/Raman sont préparés par évaporation lente d'une goutte contenant la suspension de superstructures sur un wafer de silicium.

Références bibliographiques

- (1) Steinle, E. D.; Mitchell, D. T.; Wirtz, M.; Lee, S. B.; Young, V. Y.; Martin, C. R. *Anal. chem.* **2002**, *74*, 2416.
- (2) An, Y.; Chen, M.; Xue, Q.; Liu, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *311*, 507.
- (3) Maksoud, M.; Roques, N.; Brandes, S.; Arurault, L.; Sutter, J.-P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3688.
- (4) Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 121.
- (5) Das, B.; Carlin, R.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 421.
- (6) Walton, K. S.; Snurr, R. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552.
- (7) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1.

Annexes Chapitre II

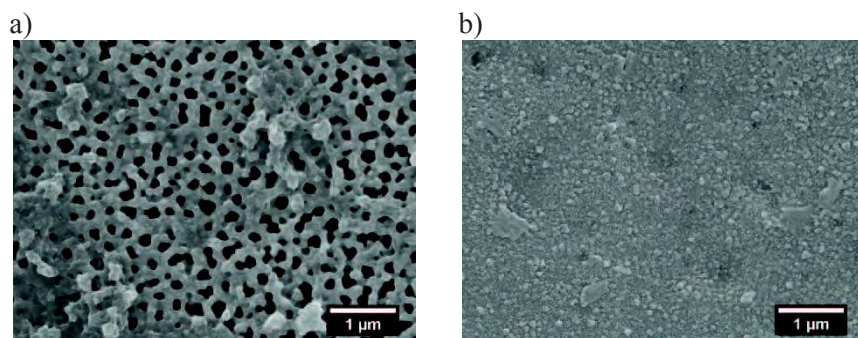


Figure A2.1. Clichés MEB de la face A (a) et de la face B (b) d'une membrane -NH_2 avec $n = 10$ cycles et une concentration en réactifs de 10 mM.

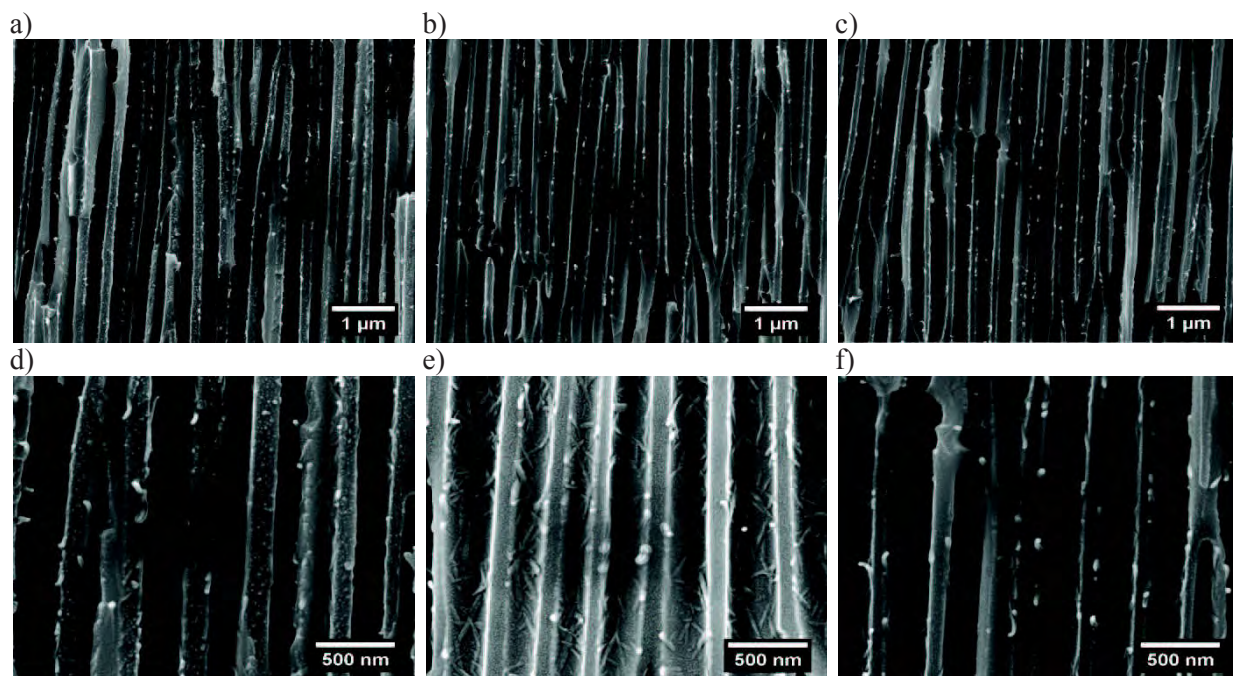


Figure A2.2. Clichés MEB pour la tranche d'une membrane -NH_2 $n = 3$ cycles : (a) à proximité de la face A, (b) région centrale, et (c) à proximité de la face B. Les images (d-f) correspondent à des zooms des régions montrées dans (a-c).

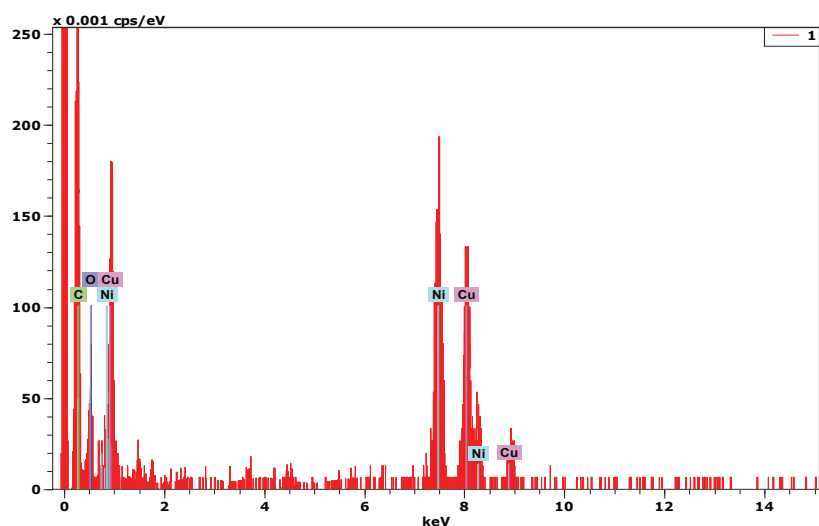


Figure A2.3. Analyses EDX des nano-objets obtenus après dissolution alcaline de la membrane HKUST-1 n = 20 cycles courts.

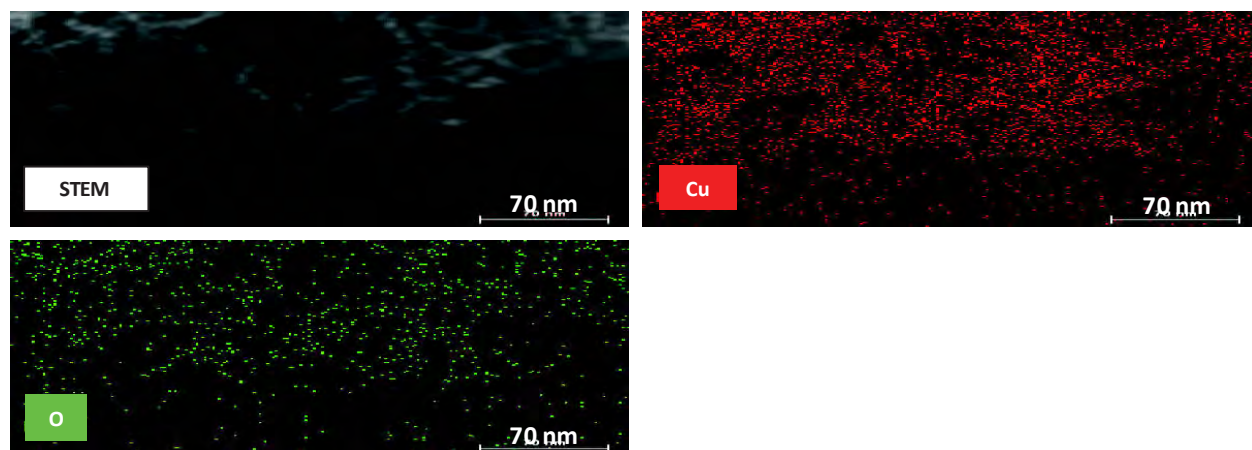


Figure A2.4. Image STEM des nano-objets obtenus après dissolution alcaline de la membrane HKUST-1 avec n = 20 cycles courts et cartographies correspondant des éléments cuivre et oxygène.

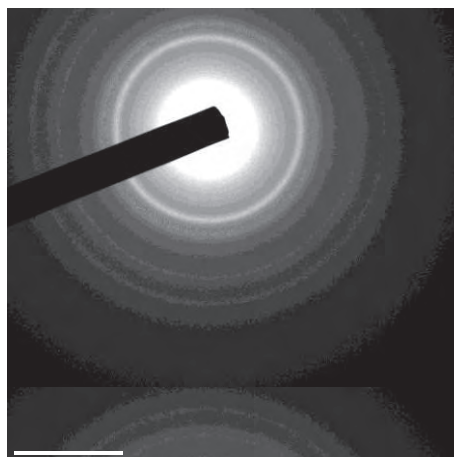


Figure A2.5. Diffraction des électrons obtenue par microscopie électronique à transmission des nano-objets obtenus après dissolution alcaline de la membrane HKUST-1 avec $n=20$ cycles courts.

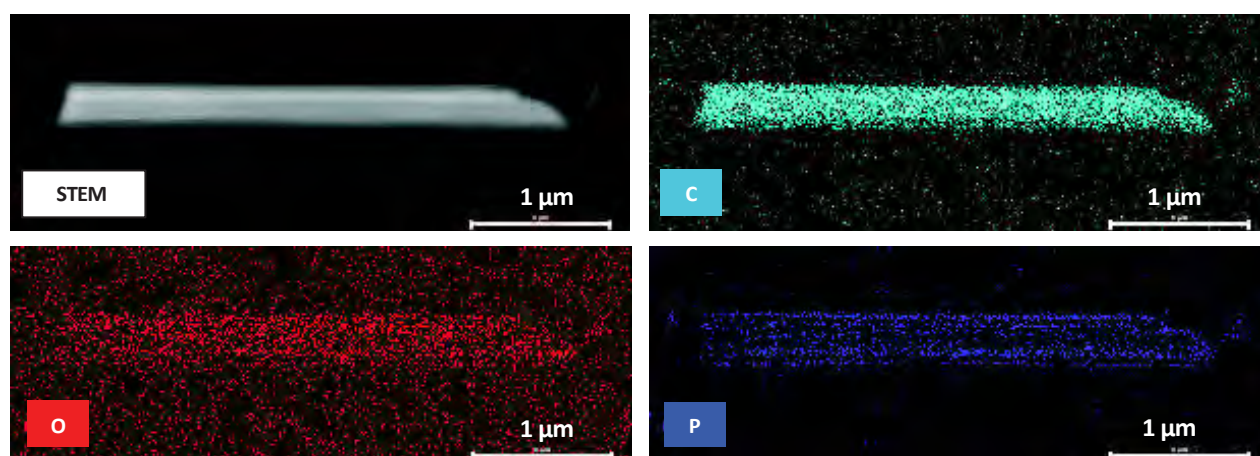


Figure A2.6. Image STEM des nano-objets obtenus après dissolution acide de la membrane HKUST-1 avec $n=20$ cycles courts et cartographies correspondant des éléments carbone, oxygène et phosphore.

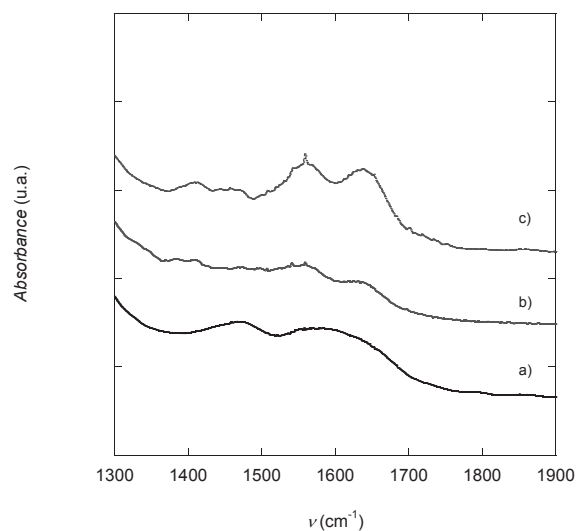


Figure A2.7. Spectre infrarouge de la membrane post-fonctionnalisée par l'anhydride succinique.

Echantillon	C %	C % ^[a, b] corrigé	N % ^[a, b] corrigé	Γ (mol.g ⁻¹ alumine)
membrane	0,21	-	-	-
membrane – NH ₂	0,35	0,14	-	3,8.10 ⁻⁵
membrane - COOH	0,75	0,40	0,17	8,3.10 ⁻⁵

Figure A2.8. Résultats des analyses élémentaires pour la membrane – COOH et comparaison avec la membrane – NH₂. [a] valeurs moyennes. [b] Valeur corrigée obtenue en soustrayant le pourcentage de carbone trouvé pour une membrane – NH₂ à celui trouvé pour une membrane – COOH.

Annexes Chapitre III

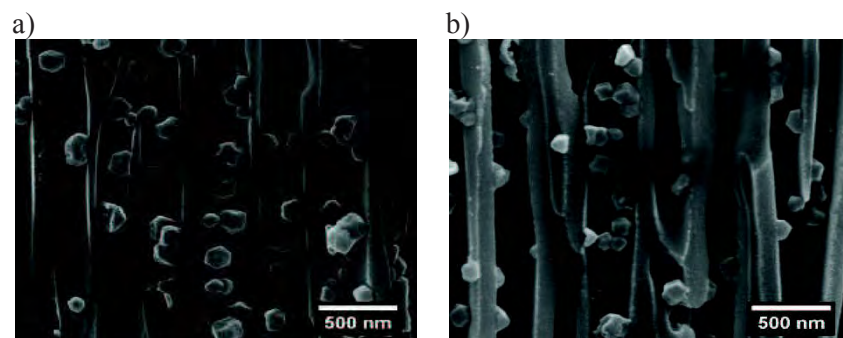


Figure A3.1. Clichés MEB d'une membrane - NH_2 (a) et d'une membrane à l'état de réception (b) avec $n = 6$ cycles de 3 étapes.

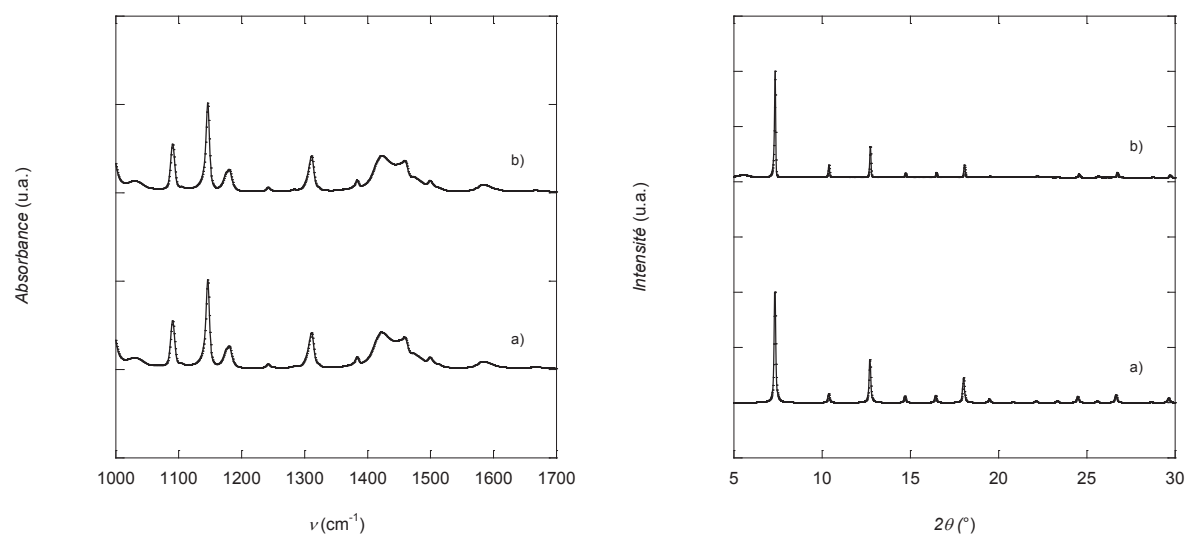


Figure A3.2. Spectres Infrarouge (à gauche) et diffractogrammes RX (à droite) de ZIF-8 calculé (a) et de ZIF-8 obtenu par synthèse à température ambiante (b).

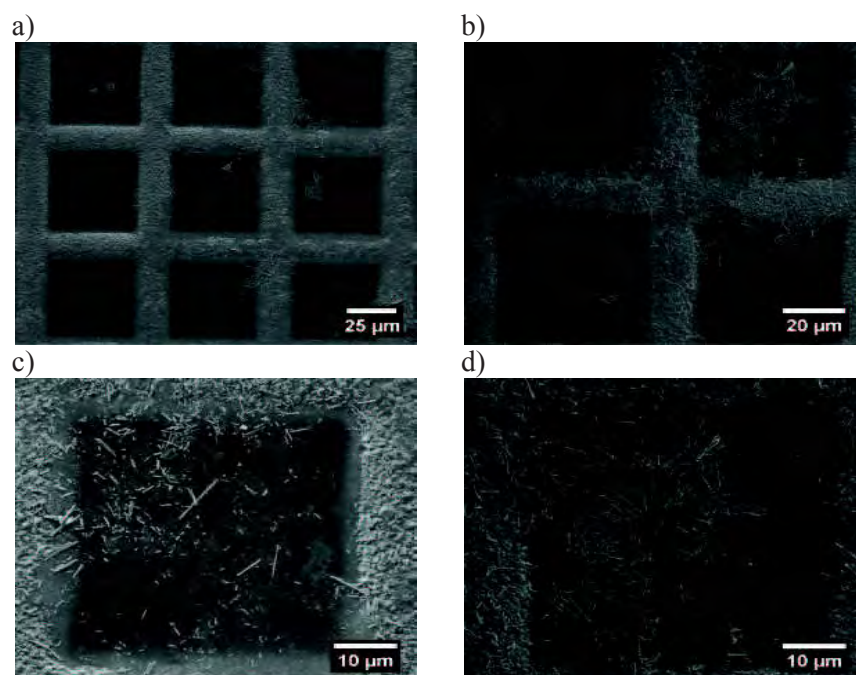


Figure A3.3. Clichés MEB de grilles de cuivre utilisées pour l'observation MET des nanostructures de ZIF-8 auto-supportées.

Résumé

Cette thèse concerne la mise en forme et la structuration de polymères de coordination poreux (PCP, ou MOFs pour *Metal-Organic Frameworks*) au sein de membranes d'alumine macroporeuses ($\varnothing_{\text{pores}} \approx 200$ nm), dont le rôle est double. Obtenus sous forme de cristaux, les MOFs sont fragiles. La membrane constitue d'une part une coque protectrice pour le polymère de coordination impliqué dans le matériau composite. D'autre part, elle fait office de matrice, permettant la fabrication de nanostructures unidimensionnelles (1D), obtenues après élimination sélective de la dite matrice. La fonctionnalisation préalable de la membrane, ainsi que les paramètres opératoires (concentration en réactifs, nombre de cycle de filtration, étape de lavage intermédiaire...) ont été largement étudiés, ce qui a permis d'élaborer avec succès plusieurs composites PCP/membrane. Ainsi, des composites incluant des PCP tels que HKUST-1, ZIF-8, et un matériau à transition de spin $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ont été préparés. Pour le polymère de coordination ZIF-8, des nanofibres 1D ont été isolées avec succès après dissolution de la membrane. Tous les composites et les nano-objets résultants ont été amplement caractérisés en termes de morphologie (MEB, MET, AFM), de composition chimique (Raman, DRX, IR), et de propriétés (magnétiques ou d'adsorption/désorption de gaz).

Mots clés : Polymères de Coordination Poreux, MOFs, Membranes d'alumine, Matériaux composites, Nanofibres, Transition de Spin.

Abstract

This thesis aimed at the construction of porous coordination polymer (PCP, or MOFs Metal-Organic Frameworks for) within macroporous alumina membranes ($\varnothing_{\text{pores}} \approx 200$ nm), whose role is twofold. Obtained as crystals, MOFs are fragile. The membrane firstly provides a protective shell for the coordination polymer embedded in the composite material. Moreover, the membrane acts as a matrix, enabling the elaboration of one-dimensional nanostructures (1D), obtained after selective elimination of the matrix. The functionalization of the membrane, and the experimental parameters (reagents concentration, number of cycles, intermediate washing-step...) have been widely studied. They allowed accessing various PCP/membrane composites. Composites involving HKUST-1, ZIF-8 and $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ spin transition MOFs have been prepared. For the coordination polymer ZIF-8, 1D nanofibers have been successfully isolated after dissolution of the membrane. These composites and the resulting nano-objects have been extensively characterized in terms of morphology (SEM, TEM, AFM), chemical composition (Raman, XRD, IR), and properties (magnetic or gas adsorption / desorption).

Keywords : Porous Coordination Polymers, MOFs, Alumina membranes, Composites materials, Nanofibers, Spin Transition.